

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ  
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**DESALACIÓN DE AGUAS DE MAR MEDIANTE ÓSMOSIS  
INVERSA. ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE  
ENSUCIAMIENTO Y LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS**



**TESIS DOCTORAL**

Santiago Gutiérrez Ruiz  
Cádiz, 2011

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ  
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE



**DESALACIÓN DE AGUAS DE MAR MEDIANTE ÓSMOSIS INVERSA.  
ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ENSUCIAMIENTO Y LIMPIEZA  
DE LAS MEMBRANAS**

Memoria presentada por el Licenciado en Ciencias Ambientales D. Santiago  
Gutiérrez Ruiz para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Cádiz.

Fdo. Santiago Gutiérrez Ruiz  
Cádiz, febrero de 2011

LA PRESENTE TESIS DOCTORAL HA SIDO DIRIGIDA POR LOS PROFESORES DOCTORES DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ D. JOSÉ M<sup>a</sup> QUIROGA ALONSO, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE, Y D. JUAN ANTONIO LÓPEZ RAMÍREZ, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE, Y CUMPLE CON LOS REQUISITOS EXIGIDOS POR LA LEGISLACIÓN VIGENTE.

Los directores:

Dr. D. José María Quiroga Alonso

Dr. D. Juan Antonio López Ramírez

D. José María Quiroga Alonso, catedrático de universidad del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente y D. Juan Antonio López Ramírez, profesor titular del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada **“Desalación de aguas de mar mediante ósmosis inversa. Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y limpieza de las membranas”** que presenta **D. Santiago Gutiérrez Ruiz**, para optar al grado de Doctor por la Universidad de Cádiz, ha sido realizada bajo su dirección y autorizan su presentación y defensa.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos, firmamos el presente en Puerto Real, a \_\_\_\_\_ de febrero de dos mil once.

Dr. D. José María Quiroga Alonso

Dr. D. Juan Antonio López Ramírez

La presente tesis doctoral ha sido realizada dentro del Grupo de Investigación de Tecnologías del Medio Ambiente (TEP-181) de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz.

El trabajo que se resume en esta memoria se realizado durante el desarrollo del Proyecto de Excelencia: “Estudio de los mecanismos de ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa en la desalación de aguas”, con referencia TEP-983, dirigido por el Prof. Dr. José María Quiroga Alonso y financiado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía.

**Directores:**

Dr. José María Quiroga Alonso

Dr. Juan Antonio López Ramirez

Universidad de Cádiz, España.





---

## Agradecimientos y dedicatorias.

***“Si he conseguido ver más lejos,  
es porque me he aupado a hombros de gigantes”.***

Isaac Newton (1642-1727)

Siempre he pensado que la formación, académica y personal, es un proceso de avance continuo que no admite atajos y en el que jamás llegamos al final del camino. Sin embargo, la culminación de esta tesis doctoral, por la voluntad y el trabajo requeridos, ha sido para mí algo diferente. Un momento de importancia vital, en el que antes de tomar un nuevo impulso, se hace preciso parar un momento y mirar hacia atrás.

Desde niño, innumerables personas me regalaron lo que requerí: el apoyo, la amistad, el consejo, la escuela, el ejemplo. Valores y experiencias sin los que uno no puede hacerse a si mismo. Aspectos necesarios para conformar el pensamiento crítico, independiente, que se requiere en toda investigación científica. Hoy, estoy convencido de que esta tesis doctoral es el fruto de ese proceso colectivo. Ha sido hija de mucha gente, parida por mucha gente de tiempos y lugares diferentes. Sirvan por tanto, estas insuficientes líneas para rendir homenaje a las personas e instituciones que la han hecho posible. Gracias.

La investigación, en el ámbito de la ingeniería de aguas ha sido, para mí, una experiencia ilusionante, en ocasiones sorprendente y a menudo ingrata. El trabajo con máquinas en condiciones de alta presión y salinidad ha sido un reto constante, no exento de problemas y desafíos.

Por el extenso periodo experimental del estudio y su naturaleza interdisciplinar, se ha requerido la colaboración de numerosas personas. Investigadores, profesionales y amigos. Sin todos ellos, no se habría escrito ni una sola palabra de la memoria que sigue.

---

En este contexto, el papel de los directores de tesis ha sido fundamental, y por ello, quisiera manifestarles, en primer lugar, mi mas sincero agradecimiento.

Al Dr. José María Quiroga Alonso, director de este trabajo, agradezco especialmente su confianza, claridad y sencillez. Su apoyo ha contribuido siempre a superar cualquier adversidad. Su visión holística dibujó las líneas generales de esta investigación. Trabajador incansable y atento observador, ha sido para mi todo un ejemplo.

Al Dr. Juan Antonio López Ramírez, codirector de la tesis, correspondió en multitud de ocasiones coordinar en detalle el trabajo de campo, aportar ideas y sobre todo, “remangarse” ante los numerosos obstáculos científicos y mecánicos surgidos en estos años. Tengo que decir que siempre estuvo ahí. Gracias por tu constancia y preocupación.

A los compañeros del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz. Profesores, doctores y doctorandos, investigadores (formados y en formación), técnicos, PAS y alumnos colaboradores. De este departamento he recibido mucho. Durante mis estudios en la Licenciatura en Ciencias Ambientales. En los cursos de Doctorado, Master y periodo de investigación. Más de 10 años de vivencias han creado un vínculo permanente. Todos formáis ya parte íntima de mi trabajo y de mi persona. De todos recibí en algún momento una ayuda desinteresada y a todos, sin excepción, doy las gracias.

Quiero expresar también mi agradecimiento a los compañeros del Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas (CACYTMAR). Especialmente a su director, el Dr. José Antonio Perales, y a los profesores e investigadores de la línea de Calidad Ambiental. En los pasillos del centro me he sentido como en las calles de Medina Sidonia. En casa. El CACYTMAR ha sido mi espacio de trabajo diario, lugar de experimentación y análisis, en el que viví tantas horas, ¡Y pasaron tan deprisa!. Ellos son los responsables.

Me siento especialmente ligado, por afinidad profesional y personal a los compañeros de la línea de investigación de tecnologías de membranas de este departamento. A los que están, a los que se fueron y a los que vendrán. Sus trabajos sustentan este estudio y lo mantendrán vivo en el futuro. En especial agradezco su colaboración y amistad a Mohammed Hassani y a Nieves García-Vaquero.

---

También quiero recordar aquí a los amigos. A los muchos de la infancia que aún conservo y a los que se han unido durante este largo camino. Ellos, sin saberlo, han sido el mejor incentivo a la investigación. Agradezco mucho a aquellos que siendo también compañeros del departamento pueden ubicarse en este apartado, pues hacen del trabajo y de la vida, algo mucho más sencillo. A los amigos/as de los laboratorios de calidad, residuales y potables y en especial a Antonio Liñeiro. Gracias.

Por otra parte, un trabajo de investigación como éste que os presento no puede desarrollarse sin el generoso concurso de múltiples administraciones e instituciones. Ha sido fundamental el apoyo de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía por la financiación del proyecto de excelencia TEP-983, para el *“Estudio de los mecanismos de ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa en la desalación de aguas”*, que ha permitido la realización de este trabajo. Hago extensivo mi agradecimiento a la Universidad de Cádiz. En esta casa me crié intelectualmente y de ella he obtenido siempre una eficaz respuesta, tanto en el ámbito de la formación como en el de la investigación.

La presente tesis doctoral esta dedicada a mi gran familia. A mi madre por su apoyo incondicional. Sin su colosal esfuerzo nada sería posible. A mis hermanos, pues son para mí ejemplos de honestidad, superación y coraje. Y a Alicia, que siempre estuvo a mi lado. Sin ella no estaría escribiendo estas líneas.

Finalmente, quiero dedicar también este trabajo al lector. Al estudiante. Al doctorando. Y al simple curioso que tenga a bien ojear estas páginas. Soy consciente de que en los tiempos que corren la investigación requiere de un considerable esfuerzo social, y por ello, espero que esta memoria no solamente sea un compendio de información científica, sino también un manual inteligible a disposición de quien lo requiera. Trato de devolver así, solo un ínfima parte de lo que la sociedad me ha dado. A todos, gracias.

---

*A la memoria de mi padre*

*A mi madre*

*A los míos*

---

*Hemos llegado al límite, agotado  
las posibilidades. Hemos  
conquistado los reinos  
materiales, violado los secretos  
de la vida, alcanzado  
el borde mismo donde  
termina la razón.*

*Es hora  
de dar un paso más.*

*Rafael Guillén (1933 - )*

*Instrúyanse, porque necesitamos toda nuestra inteligencia.  
Conmuévanse, porque necesitamos todo nuestro entusiasmo.  
Organícense, porque necesitamos de toda nuestra fuerza.*

*Antonio Gramsci (1891-1937)*



---

# Contenidos

<b>Capítulo 1. Introducción y objetivos.</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Antecedentes bibliográficos.</b>	<b>7</b>
<b><u>2.1. Los recursos hídricos.</u></b>	<b><u>7</u></b>
2.1.1. Estado del recurso.	8
2.1.2. La gobernanza del agua.	13
2.1.3. La gestión del agua en España. La desalación como alternativa.	17
2.1.4. Régimen jurídico de la desalación en España.	21
<b><u>2.2. Tecnologías de desalación.</u></b>	<b><u>31</u></b>
2.2.1. Ósmosis natural y ósmosis inversa.	31
2.2.2. La desalación de aguas marinas.	33
2.2.3. Procesos térmicos de desalación.	35
2.2.4. Procesos de desalación con membranas.	37
<b><u>2.3. Fundamentos de los procesos con membranas.</u></b>	<b><u>50</u></b>
2.3.1. Expresión matemática del proceso de la ósmosis inversa.	50
2.3.2. Parámetros utilizados en los procesos con membranas.	52
2.3.3. Polarización por concentración.	57
<b><u>2.4. Ensuciamiento de las membranas.</u></b>	<b><u>62</u></b>
2.4.1. Expresión matemática del ensuciamiento.	63
2.4.2. Mecanismos de ensuciamiento de las membranas.	64
2.4.3. Principales tipos de ensuciamiento de las membranas.	65



---

<b>2.5. Limpieza de membranas.</b>	<b>73</b>
2.5.1. Agentes de limpieza de las membranas.	74
2.5.2. Mecanismos de limpieza química.	88
2.5.3. Autopsia de las membranas.	90
<b>Capítulo 3. Metodología y plan de trabajo.</b>	<b>95</b>
<hr/>	
3.1. Objetivos.	95
3.2. Hipótesis planteadas.	96
3.3. Plan de trabajo.	98
3.4. Descripción de las plantas desaladoras utilizadas.	100
3.4.1. Célula de flujo para membranas de configuración plana.	101
3.4.2. Desaladora para membranas espirales de 2540".	103
3.4.3. Desaladora automatizada para membranas espirales de 2521".	105
3.5. Membranas de ósmosis inversa utilizadas.	108
3.6. Técnicas analíticas.	109
3.6.1. Técnicas analíticas relacionadas con el control de planta.	109
3.6.2. Técnicas de identificación y cuantificación del <i>fouling</i> .	113
3.7. Reactivos comerciales empleados.	115
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión.</b>	<b>121</b>
<hr/>	
<b>4.1. Consideraciones previas.</b>	<b>121</b>
4.1.1. Normalización de datos.	121
4.1.2. Identificación microscópica de cristales.	126

---

## **4.2. Influencia de las sales y de las partículas coloidales en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa.**

**129**

### **4.2.1. Ensuciamiento de membranas en configuración plana.**

**131**

- Caracterización de la membrana en configuración plana. 132

- Ensuciamiento de la membrana por incrustación de sales. 135

- Ensuciamiento coloidal de la membrana. 147

### **4.2.2. Ensuciamiento de membranas en configuración espiral.**

**153**

- Caracterización de la membrana en configuración espiral. 153

- Ensuciamiento de la membrana por incrustación de sales. 155

- Ensuciamiento coloidal de las membrana. 166

- Ensuciamiento por incrustación de sales en presencia de antiincrustante 176

### **4.2.3. Conclusiones.**

**183**

## **4.3. Estudio de la influencia de las microalgas en el ensuciamiento de las membranas.**

**185**

### **4.3.1. Descripción de la microalga utilizada: *Nannochloropsis gaditana*.**

**186**

### **4.3.2. Características de la alimentación en el ensayo de ensuciamiento.**

**189**

### **4.3.3. Estudio del ensuciamiento por microalgas.**

**190**

- Evolución de la cantidad y calidad del permeado. 190

### **4.3.4. Autopsia de la membrana procedente del ensayo con microalgas.**

**193**

- Inspección externa del elemento de membrana. 193

- Inspección interna del elemento de membrana. 194

- Evaluación de la membrana. Prueba de flujo y retención de sales. 195

- Inspección microscópica de la membrana sucia. 196

### **4.3.5. Conclusiones.**

**200**

## **4.4. Influencia de las condiciones hidrodinámicas del sistema en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa.**

**201**

### **4.4.1. Régimen de flujo en el canal de alimentación-rechazo.**

**202**

### **4.4.2. Estimación del Número de Reynolds en módulos de membrana.**

**204**

<b>4.4.3. Influencia del tipo de configuración de la membrana.</b>	<b>210</b>
- Influencia del enrollamiento de la membrana en el flujo de permeado.	211
- Influencia del enrollamiento de la membrana en el régimen de flujo.	213
<b>4.4.4. Influencia del espaciador de alimentación-rechazo.</b>	<b>215</b>
- Influencia de la malla espaciadora en el flujo de permeado.	216
- Influencia de la malla espaciadora en el régimen de flujo.	218
<b>4.4.5. Influencia de la velocidad de flujo en las condiciones hidrodinámicas.</b>	<b>220</b>
- Influencia de la velocidad de la alimentación en el flujo de permeado.	221
- Influencia de la velocidad de la alimentación en el régimen de flujo.	223
<b>4.4.6. Influencia de los parámetros estudiados en el número de Reynolds.</b>	<b>224</b>
<b>4.4.7. Influencia de las condiciones hidrodinámicas en las incrustaciones.</b>	<b>225</b>
- Mecanismos de formación de incrustaciones salinas. Desarrollo teórico.	226
- Descripción del sistema y procedimiento experimental.	234
- Análisis del flujo de permeado por los mecanismos de cristalización.	236
- Análisis del peso relativo de los cristales formados por Cs y Cf.	239
<b>4.4.8. Conclusiones.</b>	<b>243</b>
<b>4.5. Estudio del sistema de lavado de membranas de ósmosis inversa en condiciones de laboratorio.</b>	<b>247</b>
<b>4.5.1. Características de la alimentación en el ensayo de caracterización.</b>	<b>247</b>
<b>4.5.2. Caracterización de la membrana limpia.</b>	<b>248</b>
<b>4.5.3. Estudio del ensuciamiento de las membranas utilizadas.</b>	<b>249</b>
- Evolución de la cantidad y calidad del permeado.	249
<b>4.5.4. Autopsia de la membrana sucia.</b>	<b>252</b>
- Inspección externa del elemento de membrana.	252
- Inspección interna del elemento de membrana.	253
- Evaluación de la membrana. Prueba de flujo y retención de sales.	253
- Análisis químico del depósito.	254
- Inspección microscópica de la superficie de la membrana.	255

---

<b>4.5.5. Realización de los ensayos de limpieza.</b>	<b>257</b>
- Limpieza con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).	258
- Limpieza con bisulfito sódico.	260
- Limpieza con sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).	263
- Limpieza con ácido cítrico.	257
- Limpieza con hidróxido de amonio.	269
- Efecto de la temperatura.	271
- Efecto del pH.	274
- Limpieza secuencial.	277
<b>4.5.6. Limpieza de la membrana del ensayo con microalgas</b>	<b>284</b>
- Efectividad de la limpieza	286
<b>4.5.7. Conclusiones.</b>	<b>289</b>
 <b>Capítulo 5. Conclusiones.</b>	 <b>295</b>
 <b>Referencias bibliográficas.</b>	 <b>301</b>

---



## 1. Introducción y objetivos



## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.**

Diversas regiones de la geografía española, en particular en las zonas costeras del arco mediterráneo y los archipiélagos canario y balear, presentan un estrés hídrico permanente, causado por un desequilibrio entre la disponibilidad del recurso y la demanda de agua para diferentes usos.

El clima mediterráneo se caracteriza por una gran heterogeneidad en la distribución de las precipitaciones, y por la existencia de periodos recurrentes de sequía, cuyos patrones de distribución y periodicidad se están viendo afectados además, por fenómenos climáticos globales como el cambio climático. Desde el punto de vista de la demanda, estas zonas presentan un gran consumo de recursos hídricos debido a que mantienen importantes regadíos, reciben una gran población turística y requieren una gran cantidad de recursos para usos recreativos y para consumo humano. Todos estos factores explican una situación de permanente escasez de recursos hídricos, que constituye un problema de gestión de primer orden y que pretende abordarse mediante una estrategia basada en gestión de la demanda, la reutilización y la desalación.

En este contexto, es de especial interés el análisis y la optimización de las diferentes tecnologías de desalación, pues actualmente constituyen una de las piedras angulares en la que descansa la planificación hidráulica.

Inicialmente, las tecnologías de desalación mas extendidas fueron las basadas en procesos térmicos, como son la evaporación súbita multietapa (MSF), la evaporación de múltiple efecto (MED) y la compresión de vapor (CV). Sin embargo, el gran desarrollo de las tecnologías de membrana, desde su aparición en los años 70, ha provocado que éstas se impongan ampliamente en el actual mercado de la desalación.

Gracias a los últimos avances tecnológicos y a la disminución de los costes energéticos asociados a la desalación, han mejorado las perspectivas para desalar aguas salobres y de mar, originando que las tecnologías de membranas y fundamentalmente la ósmosis inversa, sea hoy una fuente atractiva para ampliar los recursos hídricos disponibles y un elemento a tener en cuenta en la nueva planificación hidráulica. La capacidad para separar una amplia y creciente gama de sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas, presentes en el agua y la versatilidad de las tecnologías de membrana cubrir diferentes usos, entre los que se encuentra la desalación de aguas marinas y salobres, el tratamiento de aguas industriales, la reutilización de aguas residuales y la mejora de la calidad de las aguas de consumo humano, están ayudando también a la gran expansión de éstas tecnologías en regiones de todo el mundo.

El gran avance en la implantación de las tecnologías de desalación se evidencia en los informes emitidos por la *International Desalination Association* (IDA), en los que se indica que el empleo de la desalación para producir agua dulce está creciendo de una manera muy acusada en los últimos años, estimándose este aumento en un 43% en el año 2007 y un 39% más durante el primer semestre de 2008. Si se tiene en cuenta que la inmensa mayoría de las nuevas plantas desaladoras utilizan tecnologías de membrana y que, al día de hoy, el 60% de la capacidad desaladora total se basa en estos procesos, queda claro el gran desarrollo actual de la desalación por membranas. En el ámbito nacional, también se refleja esta tendencia, con la aplicación del Programa A.G.U.A., del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, que recoge la construcción de total de veinte nuevas plantas de ósmosis inversa, con una capacidad de producción de 621 Hm<sup>3</sup>/año.

Sin embargo, uno de los principales caballos de batalla de cara a la optimización de las tecnologías de membrana en general, y de la ósmosis inversa en particular es el ensuciamiento de las membranas durante la operación en planta. Así, el principal problema en la aplicación de las tecnologías de membrana es el descenso progresivo del flujo y la pérdida de selectividad, debidos al desencadenamiento de fenómenos de ensuciamiento, que se traducen en una clara disminución de la productividad e incrementa los costos y la complejidad de los sistemas de membranas. La constante acumulación de sustancias sobre la cara activa de las membranas, contribuye al acortamiento de la vida útil de los módulos y hace necesaria la implementación de mecanismos y protocolos de limpieza recurrentes que se traducen en mayores costos de personal y reactivos, obliga a paradas periódicas en los trenes de proceso y afectan negativamente al rendimiento energético de la instalación.



Así, el objetivo general de la presente Tesis Doctoral ha sido el análisis y la evaluación de los fenómenos de ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa, distinguiendo entre los principales agentes responsables del ensuciamiento (incrustaciones salinas, material coloidal y microorganismos) y la optimización de los protocolos de limpieza de las membranas.

Para alcanzar el objetivo general del estudio, se han planteado una serie de objetivos parciales que se exponen a continuación:

1. Estudiar la influencia de diferentes sales y de las partículas coloidales en el ensuciamiento de las membranas tanto en configuración plana como en espiral, en experimentos de laboratorio.
2. Estudiar las interacciones entre la membranas y las microalgas presentes en las aguas marinas, así como los efectos de estos microorganismos sobre el ensuciamiento y la limpieza de las membranas de ósmosis inversa.
3. Estudiar la influencia de las condiciones hidrodinámicas del sistema en el ensuciamiento de las membranas, dado que el régimen de flujo en la interfase membrana-fluido y las condiciones de operación del sistema, influyen en el grado de ensuciamiento de las membranas.
4. Estudiar diferentes secuencias de lavado para eliminar la suciedad adherida a las membranas. Se pretende probar diferentes agentes de limpieza y secuencias de lavado con el fin de optimizar la limpieza de membranas que han sufrido un proceso de ensuciamiento severo por incrustación de sales, deposición de coloides y/o acumulación de microorganismos.

Este trabajo se ha realizado durante el desarrollo del Proyecto de Excelencia: “Estudio de los mecanismos de ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa en la desalación de aguas”, con referencia TEP-983, dirigido por el Prof. Dr. José María Quiroga Alonso y financiado por La Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía. Este proyecto da continuidad a la línea de investigación sobre tecnologías de membrana existente en el Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz.

## **2. Antecedentes bibliográficos**

---

## **CAPÍTULO II**

### **ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

#### **2.1. LOS RECURSOS HÍDRICOS.**

Los recursos hídricos, distribuidos de forma irregular en el espacio y el tiempo, están sometidos a una gran presión antrópica debido al importante aumento de la demanda de agua para diferentes usos.

Las fuentes adicionales para la obtención de recursos hídricos, entre los que se encuentra la desalación, permiten ampliar los límites del recurso hídrico en un sentido convencional, ayudando así a satisfacer las demandas de agua en zonas donde el recurso es escaso.

Debemos ser capaces de comprender y cuantificar las consecuencias de la acción del ser humano sobre los componentes del ciclo hidrológico, con el fin de desarrollar y proteger nuestros recursos hídricos de manera eficiente y sostenible. El acceso a unos datos fiables sobre la disponibilidad, calidad, cantidad y variabilidad del agua, constituyen la base necesaria para una gestión adecuada de los recursos hídricos.

La acción del ser humano, combinada con una serie de factores naturales, esta originando presiones sobre los recursos hídricos disponibles. El Cambio climático y la variabilidad en la distribución del agua, son factores determinantes en la gestión de un recurso que se ve afectado por continuos cambios.

Así pues, existe una serie de fuerzas motrices que afectan al desarrollo sostenible de los recursos hídricos a nivel global. Estas fuerzas motrices son principalmente las siguientes (UNESCO, 2006):

- El crecimiento de la población, en especial en regiones con escasez de agua.
- Grandes cambios demográficos originados por el desplazamiento de la población desde entornos rurales a urbanos.

- Mayores demandas de seguridad alimentaria y de bienestar socioeconómico.
- Mayor competencia entre usuarios y usos.
- Contaminación de origen industrial, municipal y agrícola.

En la actualidad se están proponiendo sistemas de gestión del agua que permitan aliviar las presiones existentes sobre los recursos hídricos. El eje central de este modelo de gestión es el reconocimiento institucional de unidades naturales, como las cuencas fluviales y los sistemas de acuíferos. Un ejemplo de ello es la Directiva Marco del Agua, donde la evaluación de los recursos hídricos se basa en las cuencas hidrográficas. Concebir una gestión de los recursos hídricos basada en los límites físico-hidrológicos y no sobre las fronteras histórico-administrativas parece la mejor respuesta ante la variabilidad y complejidad del recurso agua a nivel global.

### **2.1.1. Estado del recurso.**

---

La hidrosfera incluye los océanos, ríos, agua subterránea y el hielo. Los océanos cubren aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre, lo que representa el 97,5% del total de agua de nuestro planeta. El agua dulce representa solamente el 2,5% del total y de esta cantidad, el 68,7% está almacenada en forma de hielos glaciares y el 30,1% es agua subterránea. Por lo tanto, solamente el 0,27% del agua del planeta es accesible directamente por el hombre en ríos y lagos de agua dulce (Shiklomanov y Rodda, 2003).

El agua sigue un ciclo regenerativo basado en la evaporación-formación de nubes-lluvia-escorrentía, en el que solamente es utilizable una parte del mismo, cuando el agua está en estado líquido y con un bajo contenido en sales. En el ciclo hidrológico se incluyen toda una serie de fenómenos físicos, químicos y biológicos que de manera natural, aportan agua dulce a la biosfera. Asimismo, este ciclo regenera de forma natural la calidad del agua mediante diferentes procesos, como la evaporación o la dilución, de manera que el sistema mantiene una determinada capacidad para la producción de agua dulce.

Aunque, en general, la sociedad humana se ha venido estableciendo en zonas que gozan de unos abastecimientos sostenibles de agua a nivel local (Postel et al, 1996), el aumento reciente en el consumo de recursos hídricos, excede al de abastecimiento medio anual de aguas. En el año 2000, del total de la población mundial, un 20% no disponía de un abastecimiento de agua natural apreciable (UNESCO, 2006). Además, 2600 millones de personas no disponen de instalaciones de saneamiento adecuadas y una de cada seis personas carece de un acceso regular al agua potable (OMS, 2004).

Para buscar soluciones a los problemas anteriores es imprescindible estudiar la disponibilidad de agua en las diferentes zonas del planeta. Para ello, a partir de la base de datos AQUASTAT, desarrollada y actualizada por la FAO, se realizan estimaciones del volumen de agua disponible en cada país. AQUASTAT se basa en datos acerca de la cantidad de recursos hídricos y utiliza un enfoque basado en el concepto de balance hídrico para cada país.

Esta base de datos se ha convertido en una herramienta de referencia común para estimar los recursos hídricos renovables de cada país. En este marco, la FAO ha elaborado el Índice Total de Recursos Renovables (TARHR), que refleja los recursos hídricos en teoría disponibles para el desarrollo, procedentes de todas las fuentes disponibles dentro de cada país.

El volumen estimado del índice TARHR se expresa en  $\text{Km}^3/\text{año}$ . Esta cifra se divide entre la población de cada país y se convierte en  $\text{m}^3/\text{año}$ . De esta manera, el TARHR indica la cantidad teórica máxima de agua per cápita disponible para cada país.

El índice TARHR se empezó a utilizar en 1989 y, desde entonces, se emplea para evaluar la escasez de agua y el estrés causado por falta de la misma. Aunque este índice tiene ciertas limitaciones, ya que no tiene en cuenta la variabilidad poblacional y climática dentro de un mismo país, puede servir para ofrecer una visión general de los volúmenes máximos teóricos de agua que se renuevan anualmente como escorrentía superficial y como recarga subterránea. En la tabla 2.1 se representan los valores del TARHR en diferentes países.

Tabla 2.1. Índice TARHR en diferentes países, según la FAO (AQUASTAT, 2005)

País	Población (millones)	Precipitación <sup>1</sup> (mm/año)	TARHR 2005 (Km <sup>3</sup> /año)	TARHR 2005 Per cápita (m <sup>3</sup> /año)	Uso total TARHR (%)
<b>España</b>	41,128	600	112	2710	32
<b>EEUU</b>	297,043	700	3051	10270	-
<b>Italia</b>	57,346	800	191	3340	23
<b>Alemania</b>	82,526	700	154	1870	31
<b>Portugal</b>	10,072	900	69	6820	16
<b>Arabia Saudí</b>	24,919	100	2,4	96	722
<b>Brasil</b>	180,654	1800	8233	45570	1
<b>China</b>	1320,892	600	2830	2140	-

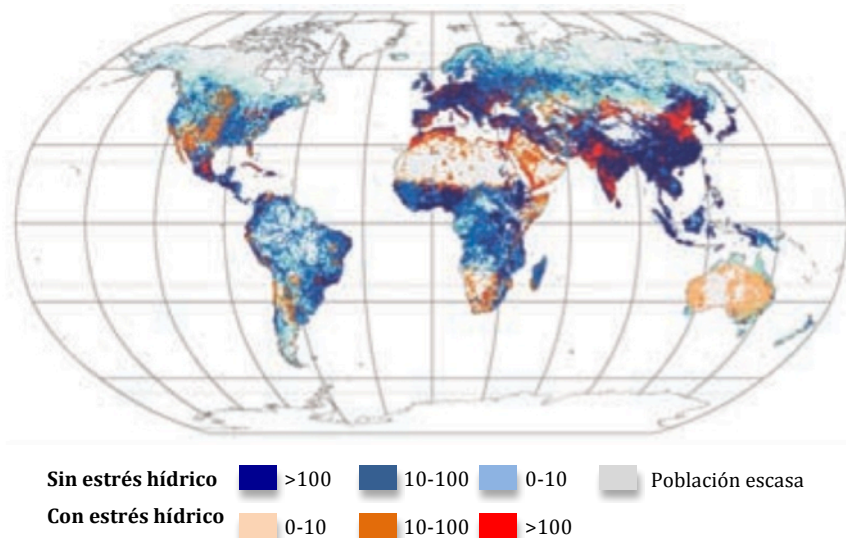
1. Precipitación media 1961-90. IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático).

La mayoría de las naciones, con mayor o menor grado de industrialización, tienen grandes problemas para garantizar un adecuado suministro de agua, así como para asegurar la protección de las fuentes de suministro frente a la creciente demanda y la contaminación. La desigualdad entre la demanda de agua y los recursos disponibles es muy clara, especialmente en zonas secas donde existe un importante desarrollo humano, dándose un marcado estrés hídrico.

El estrés hídrico se evalúa normalmente comparando los volúmenes de recursos hídricos renovables *per cápita* nacionales.

Pueden calcularse índices de estrés hídrico basándose en la ratio de uso total del agua (suma de la demanda doméstica, industrial y agrícola) respecto del suministro de agua renovable, que es la escorrentía local disponible (precipitación menos evaporación) repartida por arroyos, ríos y aguas subterráneas poco profundas. Utilizando esta filosofía, a partir de estadísticas actuales, el Índice de Estrés Hídrico Relativo (RWSI), también conocido como demanda relativa de agua, es un parámetro útil por ser una cantidad adimensional que puede ser aplicada a diferentes escalas (UNESCO, 2006).

El siguiente mapa (Figura 2.1) muestra las poblaciones que viven en condiciones de estrés hídrico ( $RWSI \geq 0,4$ ) y de relativamente poco estrés ( $RWSI < 0,4$ ), a una resolución global aproximada de 50 Km.



*Fuente: 2º Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo.*

---

*Figura 2.1. Población (en miles) asociada a un área geográfica, que viven en condiciones de estrés hídrico ( $RWSI \geq 0,4$ ) o sin estrés hídrico ( $RWSI < 0,4$ ).*

---

Para afrontar el problema de la escasez de agua en las zonas afectadas por estrés hídrico, se han desarrollado una serie de estrategias, entre las que puede destacarse:

- La construcción de trasvases desde zonas regionales excedentarias a zonas con estrés hídrico. Estos proyectos han requerido grandes inversiones e importantes obras de ingeniería civil que generan un gran impacto ambiental. Además de las repercusiones ambientales, la transferencia de recursos entre zonas alejadas conlleva a menudo importantes conflictos sociales, debido a los intereses contrapuestos de las comunidades implicadas.
- La gestión de la demanda se ha convertido, en los últimos tiempos, en una alternativa sólida a esquemas anteriores en los que el elemento central de la planificación hidráulica se basaba únicamente en el incremento de la oferta disponible. El fomento de un uso más eficiente del agua, mediante un código de buenas prácticas por parte del usuario y una correcta

planificación hidráulica, permiten afrontar escenarios de insuficiencia de recursos para satisfacer las necesidades hídricas.

- La desalación y la reutilización de aguas constituyen una buena estrategia para la producción de recursos hídricos adicionales a los obtenidos mediante fuentes convencionales. Los beneficios de estas estrategias se basan en la provisión de una fuente adicional y fiable de agua, de manera que el abastecimiento se hace independiente de la variabilidad climática cuando las actividades de desalación-reutilización se desarrollan en el marco de una gestión integrada de los recursos hídricos y a la vez, en el caso de la reutilización, se minimizan los impactos ambientales debido a la reducción de vertidos.

#### **2.1.1.1. Estado del recurso en España.**

El rasgo básico que caracteriza la distribución y abundancia del agua en España es la diversidad. Así, existen entornos hidrológicos, donde la escasez de agua los asemeja a regiones semidesérticas y otros donde las escorrentías son muy abundantes. Esto origina unas profundas diferencias regionales que provocan una gran heterogeneidad en la distribución.

Teniendo en cuenta lo comentado en el párrafo anterior, España, en su conjunto, no puede considerarse como un país seco en el contexto mundial. No obstante, existen grandes diferencias en la distribución de los recursos hídricos disponibles debido, por un lado, a la diversidad climática del territorio y, por otro, a la disparidad en el consumo de agua entre unas regiones y otras. Por ello, el acceso al agua constituye uno de los problemas territoriales más importantes, y es el más crítico en relación con los otros recursos naturales del país.

Esta realidad ha provocado que durante la mayor parte del siglo XX, la iniciativa pública apostara fuertemente por la construcción de infraestructuras hidráulicas tendentes a aumentar la oferta de agua disponible. Como consecuencia de esta política, España es hoy el país con mas embalses y presas por habitante del mundo. Actualmente existen alrededor de 1200 presas con una capacidad de almacenamiento de 54388 hm<sup>3</sup> (MMA, 2009). Además, se estima, en mas de un millón, el número de pozos y captaciones subterráneas existentes.

Las reservas de agua embalsada en el año hidrológico 2008-2009 ascendieron a 31945 Hm<sup>3</sup>, aunque estos datos son coyunturales, ya que este año fue especialmente



lluvioso y originó un incremento del 23% en las reservas de agua en los embalses peninsulares, situándose por encima de la media de los diez últimos años (MMA, 2009). Los recursos hídricos naturales medios ascienden a 214 l/m<sup>2</sup>, aunque la gran irregularidad y diversidad hidrológica se traduce en importantes diferencias en los recursos hídricos disponibles entre las diferentes Demarcaciones Hidrográficas, como puede observarse en la tabla 2.2.

---

*Tabla 2.2. Recursos hídricos medios en las diferentes Demarcaciones Hidrográficas.*

---

Demarcación Hidrográfica	Recursos hídricos*	Demarcación Hidrográfica	Recursos hídricos
<b>Miño-Sil</b>	740,7	<b>Cuenca mediterránea andaluza</b>	166,3
<b>Galicia costa</b>	935,1	<b>Tinto, Odiel y Piedras</b>	149,0
<b>Cuencas internas del País Vasco</b>	758,3	<b>Guadalete y Barbate</b>	239,0
<b>Cantábrico</b>	755,8	<b>Segura</b>	52,2
<b>Duero</b>	161,7	<b>Júcar</b>	81,3
<b>Tajo</b>	173,9	<b>Ebro</b>	188,9
<b>Guadiana</b>	91,7	<b>Cuencas internas de Cataluña</b>	185,8
<b>Guadalquivir</b>	141,1	<b>TOTAL ESPAÑA</b>	214,4

FUENTE: Perfil Ambiental de España (2009), MMA.

\* Recursos hídricos naturales medios 1940/41-2008/2009 (L/m<sup>2</sup>)

Las regiones con estrés hídrico permanente se sitúan en áreas con escasos recursos hídricos naturales y un gran desarrollo agrícola, turístico y urbanístico. Geográficamente, estas zonas coinciden con el litoral mediterráneo y los archipiélagos canario y balear, regiones donde están instaladas la mayor parte de las desaladoras y que presentan las mayores expectativas de crecimiento de la desalación a corto y medio plazo.

### **2.1.2. La gobernanza del agua.**

---

La Cumbre del Milenio, celebrada en Nueva York en el año 2000, fijó ocho objetivos básicos de desarrollo humano, que los países miembros de las Naciones Unidas acordaron conseguir para el año 2015. En la tabla 2.3 se enumeran estos objetivos, indicando algunas de las metas específicas más importantes incluidas en cada uno de ellos.

*Tabla 2.3. Objetivos del Milenio establecidos por la ONU para el año 2015.*

<b>1</b>	<b>Erradicar la pobreza extrema y el hambre.</b>
A	Reducir a la mitad la proporción de personas que sufren hambre.
B	Reducir a la mitad las personas con ingresos inferiores a un dólar diario.
<b>2</b>	<b>Lograr la enseñanza primaria universal.</b>
<b>3</b>	<b>Promover la igualdad entre géneros y el empoderamiento de la mujer.</b>
A	Eliminar la desigualdad de género en todos los niveles de la enseñanza.
<b>4</b>	<b>Reducir la mortalidad infantil.</b>
A	Reducir en dos terceras partes la mortalidad de niños menores de cinco años.
<b>5</b>	<b>Mejorar la salud materna.</b>
A	Reducir en tres cuartas partes la mortalidad materna.
<b>6</b>	<b>Combatir el SIDA, la malaria y otras enfermedades.</b>
A	Detener y comenzar a reducir la propagación del SIDA.
B	Lograr el tratamiento universal del VIH/SIDA.
C	Detener y comenzar a reducir la incidencia de la malaria y otras enfermedades.
<b>7</b>	<b>Garantizar la sostenibilidad del medio ambiente.</b>
A	Incorporar los principios del desarrollo sostenible a programas y políticas.
B	Reducir considerablemente la pérdida de biodiversidad.
C	Reducir a la mitad las personas sin acceso al agua potable y al saneamiento básico.
<b>8</b>	<b>Fomentar una alianza mundial para el desarrollo.</b>

La consecución de estos ambiciosos objetivos tiene hoy plena vigencia y actualidad, como demuestra la resolución aprobada por la Asamblea General de Las Naciones Unidas el 19 de octubre de 2010, con el fin de revisar los avances y las problemáticas surgidas en la consecución de los objetivos propuestos en los diferentes países y aportar un programa de acción para lograr los Objetivos de Desarrollo del Milenio en el año 2015.

Es muy destacable la importancia del recurso agua en esta Declaración del Milenio, al margen de las referencias directas al agua incluidas en el objetivo número siete, al menos cinco de los ocho Objetivos del Milenio están relacionados, directa o indirectamente con la mejora en la gestión y el acceso al agua.

Posteriormente, la Cumbre Mundial sobre Desarrollo Sostenible de Johannesburgo (2002), reforzó el objetivo de la Declaración del Milenio de reducir a la mitad la

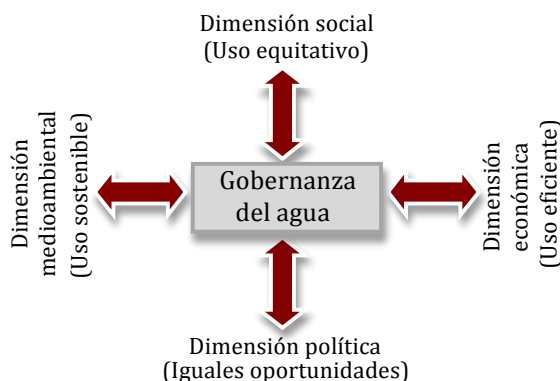
proporción de población sin acceso a agua potable y saneamiento básico, a través del lanzamiento de un programa de acción para lograr este objetivo. Además, se adoptó un compromiso para que los países proporcionaran la ayuda técnica y financiera necesaria para desarrollar planes de gestión integrada y de aprovechamiento eficiente de los recursos hídricos.

Sin embargo, la importancia del agua como recurso de interés sociopolítico y estratégico a nivel internacional ha experimentado un avance decisivo, mediante la reciente declaración del derecho al agua potable y al saneamiento, como un derecho humano esencial (ONU, 2010), lo que obliga a los estados y las organizaciones internacionales a que proporcionen recursos financieros y propicien el aumento de la capacidad y transferencia de tecnología por medio de la cooperación internacional, para proporcionar a toda la población un acceso económico al agua potable y al saneamiento.

Todos estos esfuerzos en la mejora de la gobernanza del agua están muy relacionados con la existencia de un nexo entre agua y pobreza, que se pone de manifiesto en diferentes estadísticas. Cada año mueren miles de niños por enfermedades relacionadas con el agua y el saneamiento. En los países mas pobres, uno de cada cinco niños no llega a su quinto año de vida, debido a enfermedades infecciosas o ambientales que se derivan de la mala calidad del agua. En las últimas dos décadas, el número y la magnitud de los desastres relacionados con el agua, ya sea por exceso de agua (inundaciones) o por escasez (sequías), han aumentado considerablemente debido al cambio climático (UNESCO, 2006).

Pero no solamente los países pobres requieren una mejora sustancial en la gestión de sus recursos hídricos, también las sociedades desarrolladas se ven afectadas por los retos del cambio climático y el creciente estrés hídrico, lo que hace necesario adaptar también sus modelos de gestión del agua a un nuevo escenario global.

El nuevo desarrollo conceptual de la gestión del agua descansa en la gestión integrada de los recursos hídricos (GIRH), como un proceso que promueve el desarrollo y la gestión coordinados del agua, la tierra y los recursos relacionados a fin de maximizar el bienestar económico y social, de una manera equitativa y sin comprometer la sostenibilidad. Así pues, la GIRH debe verse como un enfoque global del desarrollo donde se incluyen diferentes dimensiones (Figura 2.2) y se requiere de la cooperación de diversos agentes sociales y geopolíticos.



*Figura 2.2. Dimensiones de la gobernabilidad del agua (Tropp, 2005).*

El modo en que las sociedades gobiernan sus recursos hídricos tiene profundas repercusiones en los asentamientos humanos, los medios de sustento y la sostenibilidad medioambiental, aunque la gobernanza del agua no ha recibido tradicionalmente la misma atención que las cuestiones estrictamente técnicas.

Cualquier sistema de gestión del agua debe de ser capaz de asignar agua para garantizar alimentos y seguridad, pero también ser capaz de valorar a quien y con qué objetivos se proporciona el agua. En la práctica, la gobernanza gestiona la relación entre las fuerzas sociales y políticas involucradas en la toma de decisiones sobre un tema tan complejo como es el agua, estableciendo interrelaciones tanto horizontalmente, entre sectores y áreas urbanas y rurales, como verticalmente, a niveles que van desde lo local a lo internacional. Entre sus principios operativos se incluyen la cadena de responsabilidad descendente y ascendente, la transparencia, la participación, la equidad, el estado de derecho, la ética y la capacidad de respuesta (UNESCO, 2006).

Por lo tanto, en la actualidad ya existen los principios necesarios para mejorar de forma duradera la situación de los recursos hídricos. Lo que se necesita en falta son acciones concretas y medios para una implementación efectiva que permita alcanzar una mejor gestión de los recursos hídricos en cada país. A nivel europeo, esta implementación en lo relativo a la política de aguas, se está desarrollando mediante la aplicación de la Directiva Marco del Agua (DMA).

### **2.1.3. La Gestión del agua en España. La Desalación como alternativa.**

---

En España, los esfuerzos legislativos encaminados a establecer un nuevo modelo de gestión en materia de aguas, viene determinado por la Ley 11/2005, de 22 de junio, por la que se modifica la Ley 10/2001 del Plan Hidrológico Nacional y que trata de impulsar los criterios y normas de la Unión Europea (DMA), garantizando una mayor equidad, eficacia y sostenibilidad en la utilización del agua.

Esta nueva visión estratégica de la gestión hídrica ha centrado como piezas claves de la política de aguas, la planificación tanto de la oferta como de la demanda, haciendo especial hincapié en la reutilización y la desalación.

Así pues, el desarrollo y aplicación práctica de la Ley 11/2005 se ha traducido en una serie de iniciativas incluidas en el programa AGUA (Actuaciones para la Gestión y Utilización del Agua), puesto en marcha por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MMA).

El programa AGUA comprende un total de 105 actuaciones con el objeto de hacer llegar 1063 hm<sup>3</sup> anuales de agua a las regiones deficitarias del este y sudeste peninsular, con una inversión próxima a los 3798 millones de euros, de los cuales 1262 millones de euros serán fondos europeos. La distribución de los recursos asignados al programa por comunidades autónomas, están reflejados en la tabla 2.4.

---

*Tabla 2.4. Actuaciones previstas en el programa AGUA por comunidades autónomas.*

---

Comunidad autónoma	Inversión prevista (millones €)	Recursos esperados (hm <sup>3</sup> )
<b>Cataluña</b>	1110	145
<b>Comunidad Valenciana</b>	1219	400
<b>Región de Murcia</b>	876	204
<b>Andalucía</b>	579	314
<b>Castilla-La Mancha</b>	14	-

La obtención de recursos adicionales se basa en tres líneas de actuación diferenciadas: la mejora de la gestión hídrica, la reutilización de aguas y la desalación. Para la mejora de la gestión hídrica se introducen una serie de iniciativas encaminadas a la restauración ambiental, la prevención de inundaciones y la mejora de la calidad del agua. En el caso de la reutilización y la desalación, el grueso de la

inversión se centra en la creación de nuevas plantas o en la ampliación de las ya existentes. En la siguiente tabla se indican los recursos obtenidos en cada una de las líneas de actuación, mediante la aplicación del programa AGUA.

*Tabla 2.5. Recursos obtenidos mediante la aplicación del programa AGUA .*

Recursos Obtenidos (hm <sup>3</sup> /año)				
Cuenca	Ahorro y mejora de la gestión	Reutilización	Desalación y desalobración	TOTAL
<b>Cuenca del Sur</b>	17	80	215	312
<b>Cuenca del Segura</b>	45	25	266	336
<b>Cuenca de Júcar</b>	126	74	70	270
<b>Cuencas de Cataluña</b>	65	10	70	145
<b>TOTAL</b>	253	189	621	1063

De entre las líneas de actuación del programa AGUA, la mas importante en cuanto a obtención de recursos hídricos es la desalación. El Programa plantea la instalación de un total de 20 grandes desaladoras y desalobradoras a lo largo de la costa mediterránea, con una capacidad de producción de 621 hm<sup>3</sup>/año. En la tabla 2.6 se detallan las desaladoras propuestas, así como la inversión prevista y la producción total estimada por provincias.

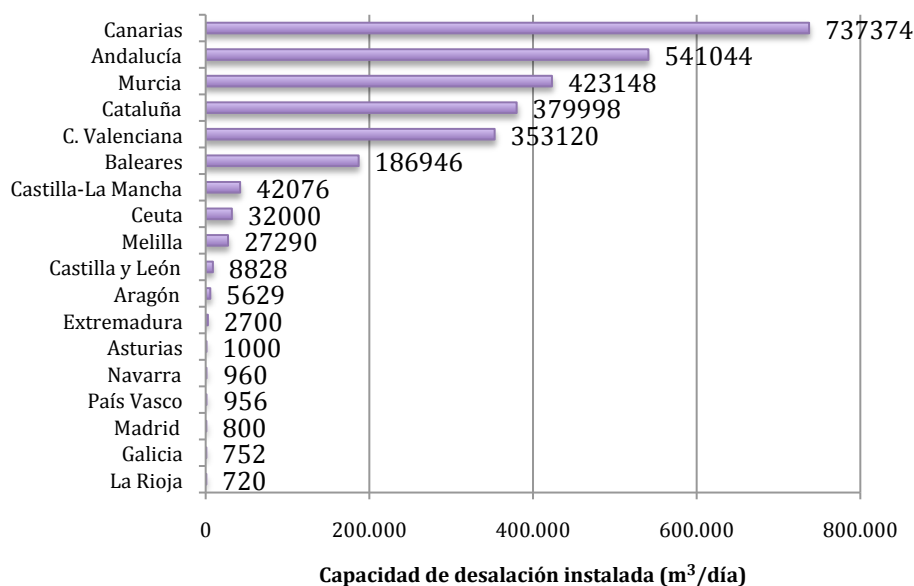
Estas iniciativas demuestran que la desalación de aguas marinas constituye en la actualidad, un sector de importancia estratégica de cara a superar las graves situaciones de estrés hídrico que se producen en la cuenca mediterránea española.

Esta situación no es nueva en nuestro país, ya que en España se obtiene agua a través de desaladoras desde hace más de 30 años, siendo un país puntero en el desarrollo de tecnologías de desalación. En los años 80 la desalación se concentraba principalmente en los archipiélagos Canario y Balear, extendiéndose posteriormente al arco mediterráneo. Actualmente, España es el cuarto país en producción de agua desalada por detrás de Arabia Saudí, Estados Unidos y los Emiratos Árabes.

*Tabla 2.6. Desaladoras incluidas en el Programa AGUA .*

	Inversión total estimada (millones €)	Producción total estimada (Hm3)
Málaga		
Desaladora de Marbella	70	50
Desaladora de la Costa del Sol (Málaga)		
Almería		
Desaladora del Campo de Dalías	165	226
Desaladora de Níjar		
Desaladora del Bajo Almanzora		
Desaladora de Carboneras (2ª fase)		
Desaladora del Poniente Almeriense		
Región de Murcia		
Desaladora del Campo de Cartagena	402	140
Desaladora del trasvase Tajo/Segura		
Ampliación desaladora de de Taibilla (Murcia)		
Desaladora de Guadalentín		
Desaladora para riego en Murcia		
Alicante		
Desaladora de La Pedrera	318	71
Desaladora del Pilar de la Horadada		
Desaladora L'Alacanti y Vega Baja		
Desaladora de la Marina Alta		
Desaladora de la Marina Baja		
Ampliación desaladora de Taibilla (Alicante)		
Ampliación desaladora de Jávea		
Barcelona		
Desaladora de Barcelona	176	75

La cuenca Mediterránea española reúne una serie de factores que favorecen enormemente el empleo de la desalación como fuente de recursos hídricos adicionales. Una población elevada, una gran actividad turística, un acusado estrés hídrico y una gran demanda para regadío agrícola, condicionan la disponibilidad y la necesidad de nuevas fuentes de agua de gran calidad. Estos recursos pueden ser aportadas por la desalación en condiciones de garantía de disponibilidad. La distribución de la capacidad de desalación instalada por comunidades autónomas, que se refleja en la figura 2.3, muestra el gran desarrollo de esta tecnología en la cuenca mediterránea y en los archipiélagos españoles.



Fuente: Elaboración propia con datos del CEDEX (2009).

Figura 2.3. Capacidad de desalación instalada por comunidades autónomas (2009).

La importante capacidad de desalación instalada en comunidades mediterráneas como Andalucía, Murcia, C. Valenciana y Cataluña se ha potenciado mediante el programa AGUA. En los últimos años se ha producido un importante incremento de la producción de agua desalada en España, como puede apreciarse en la tabla 2.8. La reciente puesta en marcha de importantes instalaciones como la desaladora de El Prat de Llobregat, con una capacidad de producción de 60 hm³/año, ha permitido que la capacidad de producción instalada alcanzara en el año 2009 los 2,75 hm³/día (MMA, 2009).

Tabla 2.8. Producción de agua desalada en España.

Año	1990	2000	2004	2007	2008	2009
Producción (hm3/día)	0,1	0,7	1,4	1,7	1,9	1,9

Fuente: MMA.



## **2.1.4. Régimen jurídico de la desalación en España.**

---

### **2.1.4.1. Principios rectores de la normativa española en materia de aguas.**

El régimen jurídico español en materia de aguas se fundamenta en dos líneas principales. Estas son la Constitución Española (CE) de 1978, que pone las bases para la modernización del derecho de aguas, y la normativa europea, vigente en España tras nuestra integración en la Unión Europea en 1986, y que en la actualidad tiene su máximo exponente en la Directiva 2000/60/EC por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (DMA).

#### **A) El agua en la Constitución Española (CE).**

El marco constitucional ha favorecido e impulsado una importante reforma de las instituciones jurídicas de la administración del agua en España, ya que recogió en su articulado la tradición centenaria en materia de gestión hídrica, iniciada con la Ley de Aguas de 1866-1879 y realizó una serie de aportaciones sustantivas como son la estatalización de la mayor parte de los recursos hídricos, la gestión mediante cuencas hidrográficas, la autoridad de cuenca, la planificación hidrológica y la participación de los interesados en la gestión del agua (Loras, 2004).

A continuación se efectuará una somera descripción de aquellas exigencias constitucionales que han afectado a aspectos estructurales de la gestión del agua, orientando la dirección de normativas posteriores como fueron la Ley de Aguas de 1985 y su reforma de 1999 (Ley 46/1999) o el actual Texto Refundido de la Ley de Aguas (RDL 1/2001), aunque como se ha dicho, las normativas posteriores a la incorporación de España a la UE, están también muy influenciadas por el derecho comunitario.

#### **Artículos 148.1.10ª y 149.1.22ª de la CE.**

En aplicación de estos artículos, la Ley de Aguas de 1985, en línea con nuestra propia tradición, hace de la cuenca hidrográfica la unidad de gestión y atribuye a la Administración del Estado la gestión de las cuencas supracomunitarias, esto es, aquellas que abarcan el territorio de varias Comunidades Autónomas, atribuyendo a éstas, en exclusiva, la de las cuencas internas.

Artículo 148: *“Las Comunidades Autónomas podrán asumir competencias en las siguientes materias:”*

- Apartado 1.10: *“Los proyectos, construcción y explotación de los aprovechamientos hidráulicos, canales y regadíos de interés de la Comunidad”.*

Artículo 149: *El estado tiene competencia exclusiva sobre las siguientes materias:*

- Apartado 1.22: *“La legislación, ordenación y concesión de recursos y aprovechamientos hidráulicos cuando las aguas discurran por más de una Comunidad Autónoma, ...”.*

Este articulado traslada a la administración hidráulica la organización territorial del Estado, marcada en la CE. La principal característica de este modelo es la profunda descentralización. No obstante, la organización administrativa de las cuencas supracomunitarias, desarrollada posteriormente en la Ley de Aguas de 1985, no se reduce a una pura y simple atribución de la competencia a órganos del estado, sino que se traduce en la creación de una compleja organización (Las Confederaciones Hidrográficas) en cuyos órganos de gobierno (Junta de Gobierno) y planificación (Consejo de Aguas) están integradas las Comunidades Autónomas, las Entidades Locales y los usuarios, plasmando así el principio de cooperación orgánica y democrática. Esta organización se anticipa ya en 1985 a las directrices sobre gobernanza del agua emanadas de cumbres internacionales sobre medio ambiente y de la propia Unión Europea (DMA), que propugnan una gestión hidráulica basada en la cuenca y bajo los principios de cooperación y coordinación.

### **Artículo 132 de la CE.**

La CE revitaliza la importancia del dominio público de las aguas, recogido en el artículo 132. Esta directriz orienta al legislador de 1985 a declarar a todas las aguas como dominio público del estado, incluyendo al propio recurso y a los bienes por donde ésta discurre o se halla, para integrar el dominio público hidráulico estatal. Este mismo principio constitucional ha inspirado posteriormente la declaración como recursos públicos a las aguas desaladas, una vez incorporadas a los bienes integrantes del dominio público hidráulico.

Artículo 132.2: *“Son bienes de dominio público estatal los que determine la ley y, en todo caso, la zona marítimo-terrestre, las playas, el mar territorial y los recursos naturales de la zona económica y la plataforma continental”.*

En este contexto, el legislador ha considerado que la titularidad pública del agua, en cuanto patrimonio común, facilita la gestión de un recurso natural fundamental para la vida del hombre y para el mantenimiento de los sistemas naturales. En consecuencia, la utilización privativa del agua requiere una previa autorización del correspondiente organismo de cuenca, mediante concesión o autorización de vertidos.

Este sistema, basado en la titularidad estatal del agua, y en su gratuidad como recurso natural, ya que el “precio” del agua es el coste de servicio y no del recurso en sí mismo, han determinado en gran medida las estrategias de gestión del agua en España.

#### **Artículo 45 de la CE.**

La CE reconoce el derecho de todos a disfrutar de un medio ambiente adecuado, así como el deber de conservarlo y establece el principio rector de la utilización racional de todos los recursos naturales con el fin de proteger y mejorar la calidad de vida y defender y restaurar el medio ambiente. Esta concepción general aplicada al ámbito de la gestión hídrica ha sido recogida en las diferentes leyes de aguas desde 1985 y demuestra la plena sintonía entre los principios constitucionales y las normas y directrices actuales de la Unión Europea, que tratan de garantizar el buen estado ecológico de las aguas (DMA).

Artículo 45:

- Apartado 1: *“Todos tienen derecho a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de la persona, así como el deber de conservarlo”.*
- Apartado 2: *“Los poderes públicos velarán por la utilización racional de todos los recursos naturales, con el fin de proteger y mejorar la calidad de la vida y defender y restaurar el medio ambiente, apoyándose en la indispensable solidaridad colectiva”.*

- Apartado 3: *“Para quienes violen lo dispuesto en apartado anterior, en los términos que la ley fine se establecerán sanciones penales o, en su caso, administrativas, así como la obligación de reparar el daño causado”.*

El instrumento normativo mediante el que se desarrolla esta voluntad de garantizar el buen estado de las aguas, la disponibilidad del recurso y la correcta coordinación de la gestión del agua, es la planificación hidrológica en el ámbito de la cuenca (hoy demarcación hidrográfica).

### **Artículos 2 y 138 de la CE.**

La CE se fundamenta en la idea de España como un espacio de solidaridad (Artículos 2 y 138). Esta solidaridad tiene una proyección en la gestión del agua, plasmada en la consideración de España como una unidad hidrológica a efectos de garantizar la disponibilidad en todas las regiones para corregir desequilibrios espacio-temporales en la distribución del recurso (Loras, 2004).

Artículo 2: *“La Constitución se fundamenta en la indisoluble unidad de la Nación española, patria común e indivisible de todos los españoles, y reconoce y garantiza el derecho a la autonomía de las nacionalidades y regiones que la integran y la solidaridad entre todas ellas”.*

Artículo 128.1: *“El Estado garantiza la relación efectiva del principio de solidaridad consagrado en el artículo 2 de la Constitución, ...”.*

Este es el sentido de las interconexiones de cuencas (trasvases) realizadas en el pasado para corregir la heterogeneidad en la distribución regional del agua. No obstante, la ruptura del principio de unidad de cuenca y las posibles desequilibrios económicos que causan los trasvases han justificado, que según lo dispuesto en la Ley 10/2001 del Plan Hidrológico Nacional, la decisión de trasvasar recursos de una cuenca a otra corresponda a las Cortes Generales, fijándose en todo caso las “condiciones” del trasvase.

## **B) La Directiva Marco del Agua (DMA).**

La Directiva 2000/60/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Mediante esta Directiva, la UE organiza la gestión de las aguas superficiales, continentales, de transición, aguas costeras y subterráneas, con el fin de prevenir y reducir su contaminación, fomentar su uso sostenible, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y de las sequías.

Los principios básicos de la DMA son los siguientes:

- Principio del no deterioro y alcance del buen estado integral de las masas de agua superficiales y subterráneas.
- Principio del enfoque combinado de la contaminación y gestión integrada del recurso.
- Principio de la plena recuperación de costes de los servicios relacionados con el agua y el uso de los espacios acuáticos.
- Principio de participación pública y transparencia en las políticas de aguas.

La DMA establece un calendario de actuaciones donde se recoge una serie de metas a cumplir por todos los Estados miembros de la Unión, y cuyo objetivo es lograr el buen estado de las aguas en el horizonte de 2015. A continuación se detallan algunas de las metas mas importantes de este calendario.

### Diciembre de 2003:

Trasposición de la DMA al ordenamiento jurídico estatal en el texto refundido de la Ley de Aguas 1/2001 de 20 de julio, a través del artículo 129 de la Ley 62/2003 de 30 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y de Orden Social, iniciándose así el proceso de reformas que culminará, como se ha mencionado, en el año 2015.

### Diciembre de 2004:

Inclusión de todas las cuencas hidrográficas en demarcaciones hidrográficas, la realización de estudios sobre la incidencia de la actividad humana en las aguas, un

análisis económico del uso de las mismas y un registro de las zonas que requieran una protección especial. Por lo que respecta a España, la figura de las Confederaciones Hidrográficas contaba ya con casi un siglo de existencia. Sin embargo, la DMA habla de un ámbito superior al de la cuenca fluvial, la “demarcación”, que no solamente incluye la cuenca fluvial sino también las zonas costeras y el mar.

#### Diciembre de 2009:

Aprobación de un plan de gestión y un programa de medidas en cada demarcación hidrográfica, teniendo en cuenta los resultados de análisis y estudios realizados en años anteriores. Además se redactaron los Planes de Gestión del Distrito de Cuenca Fluvial (nuevo plan hidrológico de cuenca).

Las medidas previstas en el plan de gestión debían tener por objeto:

- Prevenir el deterioro, mejorar y restaurar el estado de las masas de agua superficiales, lograr que estén en buen estado químico y ecológico y reducir la contaminación debida a los vertidos y emisiones de sustancias peligrosas.
- Proteger, mejorar y restaurar las aguas subterráneas, prevenir su contaminación y deterioro y garantizar un equilibrio entre su captación y su renovación.
- Preservar las zonas protegidas.

#### Diciembre de 2010:

En esta fecha, los estados miembros deberán garantizar la aplicación de una política de precios del agua que proporcione los incentivos necesarios para un uso eficiente, y una política tarifaria que tenga en cuenta el principio de recuperación de costes (Curiel, 2006). Se desglosarán los costes domésticos, industriales y agrarios, y se tendrán en cuenta los costes financieros y ambientales (artículo 9).

#### Diciembre de 2012:

Aplicar los planteamientos combinados de control y reducción de fuentes de contaminación puntual y difusa de acuerdo con las mejores tecnologías disponibles

(artículo 10). También estará operativo el programa de medidas para conseguir el buen estado de las aguas (artículo 11).

#### Diciembre de 2015:

Los estados miembros deberán lograr el buen estado de las aguas: el buen estado ecológico y químico para las aguas superficiales (epicontinentales y costeras), y el buen estado químico y cuantitativo para las aguas subterráneas, excepto las masas de agua declaradas como fuertemente modificadas y aquellas respecto a las que, justificadamente, se haya solicitado una extensión temporal (artículo 4).

#### **2.1.4.2. Otras normas de especial interés en la política hidráulica.**

Al margen de lo dispuesto en la CE y la DMA, son de capital importancia y actualidad en el marco de la administración del agua en España, el RDL 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas y la Ley 10/2001, del Plan Hidrológico Nacional, modificada por el RDL 2/2004, que luego se incorpora a la Ley 11/2005.

##### **B) RDL 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.**

El objeto de esta Ley fue refundir y adaptar la normativa en materia de aguas que existía anteriormente, en un texto unificado donde se abordara la regulación del dominio público hidráulico, del uso del agua y del ejercicio de las competencias atribuidas al Estado por la CE en las materias relacionadas con dicho dominio público (Artículo 1).

Posteriormente, esta norma fue modificada para incorporar la DMA al ordenamiento jurídico español, mediante el artículo 129 de la Ley 62/2003 de 30 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y de Orden Social.

Además, la Ley 11/2005, de 22 de Junio, también introdujo modificaciones importantes, desde el punto de vista de la desalación, en el texto refundido de la Ley de Aguas, asegurando el carácter demanial de las aguas desaladas.

##### **A) Modificación del PHN, mediante el RDL 2/2004.**

La Ley 10/2001, de 5 de Julio, del Plan Hidrológico Nacional, fue modificada por el RDL 2/2004 derogando la transferencia de agua desde el Ebro a las cuencas hidrográficas internas de Cataluña, del Júcar, Segura y del Sur, e incorporó dos

nuevos anexos con el contenido de la alternativa al trasvase del Ebro: Anexo III: Nuevas actuaciones de interés general y Anexo IV: Actuaciones prioritarias y urgentes.

Dicho Decreto-Ley se tramitó posteriormente como ley, quedando incorporado su contenido en la Ley 11/2005, de 22 de Junio. En la misma se incluyen también algunos principios básicos de la nueva política del agua en la que se basa el Programa AGUA, del que ya se ha hablado anteriormente.

#### **2.1.4.3. Tratamiento normativo de la desalación en España.**

Como se ha podido comprobar, el marco normativo de la desalación en España es muy escaso y reciente.

La desalación del agua marina se comenzó a implantar en las Islas Canarias, con lo que la primera norma que alude a la desalación en España es la Ley 12/1990 de la Comunidad Autónoma de Canarias, desarrollada en el Decreto 86/2002, de 2 de julio, en la que la actividad de desalación se considera como un servicio público.

Para el resto del estado, la primera disposición que alude expresamente a la desalación, data del RD 1327/1995, del 28 de julio, sobre instalaciones de desalación de agua marina o salobre. Dicha norma sometía a concesión la actividad de desalación con carácter general, y a simple “autorización” los supuestos en que desalaran los particulares, corporaciones locales o comunidades de regantes.

Posteriormente, el RDL 1/2001 por el que se aprueba el texto refundido de la ley de aguas (en adelante Ley de Aguas) incorporó dos preceptos sobre desalación: el artículo 2e y el 13. Es especialmente importante el contenido del artículo 2e, que tenía la siguiente redacción:

Artículo 2 según RDL 1/2001: *“Constituyen el dominio público hidráulico del Estado... e) Las aguas procedentes de la desalación de agua de mar una vez que, fuera de la planta de producción, se incorporen a cualquiera de los elementos señalados en los apartados anteriores...”*

Según lo dispuesto en el artículo anterior, la Ley de Aguas establecía que el agua desalada forma parte del dominio hidráulico en cuanto se incorporara a alguno de los elementos de éste. Dado que dicha incorporación sólo se produce cuando el agua



desalada se mezcla con aguas naturales o se vierte a un cauce público, implicaba que habitualmente el agua desalada no formara parte del dominio público hidráulico, abriendo la puerta a la privatización de este tipo de aguas.

El artículo 13, además, establecía la liberalización de la actividad de desalación, de manera que *“cualquier persona física o jurídica podrá realizar la actividad de desalación de agua de mar”*, sometiéndose a una serie de autorizaciones.

Sin embargo, la Ley 11/2005, de 22 de junio, por la que se modifica el Plan Hidrológico Nacional, determina que son demaniales todas las aguas procedentes de la desalación, incluso las originadas en iniciativas privadas, mediante la nueva redacción dada al citado artículo 2 de la Ley de Aguas:

Artículo 2 según Ley 11/2005: *“Constituyen el dominio público hidráulico del Estado... e) Las aguas procedentes de la desalación de aguas de mar.”*

Además, desaparecen las anteriores referencias liberalizadoras de la actividad desaladora, presentes en el artículo 13 de la redacción anterior, ya que ahora ésta *“queda sometida al régimen general establecido en esta Ley para el uso privativo del dominio público hidráulico...”*. Por otra parte, se aprobó la adición de una disposición transitoria novena, sobre las instalaciones de desalación de agua de mar y autorizaciones de vertido.

También existen referencias normativas sobre la desalación en el tratamiento de algunos aspectos parciales relacionados con el funcionamiento de las plantas desaladoras, como son el uso de energías renovables asociadas a la desalación y los vertidos de salmuera.

La gran ampliación de la capacidad desaladora que se está produciendo en los últimos años, como consecuencia de la aplicación del Programa AGUA, tiene como consecuencia negativa un incremento previsible del consumo eléctrico. Se estima que a finales del 2010, la producción de agua desalada ha sido de unos 800 hm<sup>3</sup>/año y por cada m<sup>3</sup> de este agua se consumen aproximadamente 3,5 kW/hora.

Con estos datos, la energía necesaria para cubrir la demanda anual de las desaladoras es de unos 2800 GW/hora. Para evitar que este consumo eléctrico se traduzca en un aumento de las emisiones de efecto invernadero, redundando en los objetivos del Protocolo de Kioto, se han puesto en marcha una serie de iniciativas

que tratan de cubrir la demanda anual de las desaladoras mediante la implementación de energías renovables asociadas a ellas.

En este contexto, el MMA lanzó un programa de energías renovables para la desalación que tenía como objetivo compensar el consumo de energía de las desaladoras ligadas al programa AGUA, y que cuenta con un presupuesto estimado de 1500 millones de euros en el quinquenio 2006-2010. Las líneas estratégicas del programa son las siguientes:

- Incremento del potencial Hidroeléctrico disponible.
- Aprovechamientos eólicos en presas con centrales Hidroeléctricas.
- Instalaciones eólicas en plantas desaladoras.
- Producción eléctrica termosolar combinada con biomasa.
- Utilización de paneles solares para el suministro en servicios auxiliares.
- Mejora de eficiencia energética en las Confederaciones Hidrográficas.
- Mejora de la eficiencia energética de las desaladoras existentes.
- Promoción de energías renovables y modernización de regadíos.
- Fomento del i+d+i para mejorar la eficiencia energética de las desaladoras.

Este programa viene a coincidir en cuanto a sus propuestas y sus objetivos, con el Programa de Energías Renovables 2005-2010 (Jiménez Shaw, 2007).

En cuanto a los vertidos de salmuera, el sistema principalmente empleado para su eliminación es su vertido al mar. Entre los instrumentos jurídicos que permiten el control de estos vertidos destaca la evaluación de impacto ambiental.

El RDL 1302/1986, modificado por la Ley 6/2001 y por la Ley 62/2003, que regula el procedimiento de evaluación de impacto ambiental, contempla a las desaladoras en su Anexo II, con lo que las plantas desaladoras solamente deberán someterse a este procedimiento de control cuando así lo decida el órgano ambiental en cada caso y únicamente para aquellas instalaciones con una producción nueva o adicional

superior a 3000 m<sup>3</sup>/día. En la legislación autonómica, solamente Murcia exige evaluación de impacto ambiental para cualquier desaladora, a través de lo dispuesto en la Ley 1/1995, del 8 de marzo, de la Región de Murcia.

Sin embargo, sí se requiere evaluación de impacto ambiental, cuando los vertidos de salmuera afecten a hábitats naturales de interés comunitario, regulados por el RD 1997/1995 del 7 de diciembre, por el que se establecen medidas para contribuir a garantizar la biodiversidad mediante la conservación de los hábitats naturales y de la fauna y flora silvestres. Esta normativa surge de la trasposición de la Directiva *Habitats* y trata de proteger fundamentalmente las praderas de posidonia (*posidonium oceanicae*), que están incluidas en el Anexo I del RD 1997/1995, con el carácter de prioritario.

Por lo que se refiere a la autorización de vertido para la salmuera, habrá que diferenciar entre dos posibilidades. Si el vertido se produce en el dominio público marítimo terrestre, habrá que seguir el procedimiento previsto en la Ley de Costas (que compete a las comunidades autónomas), mientras que si el vertido se da a través del dominio público hidráulico, está reglamentado mediante la Ley de Aguas (que compete al correspondiente organismo de cuenca). En todo caso, se podrán establecer condiciones al vertido para que éste no cause daños al medio ambiente.

En espera de un desarrollo normativo más detallado, la calidad mínima exigible a las aguas receptoras de la salmuera será la de las aguas de baño, establecida en el RD 734/1988, de 10 de julio, que traspone la Directiva 76/160/CEE (Jiménez Shaw, 2007), sin embargo, estas disposiciones no aluden a parámetros de salinidad.

## **2.2. TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN.**

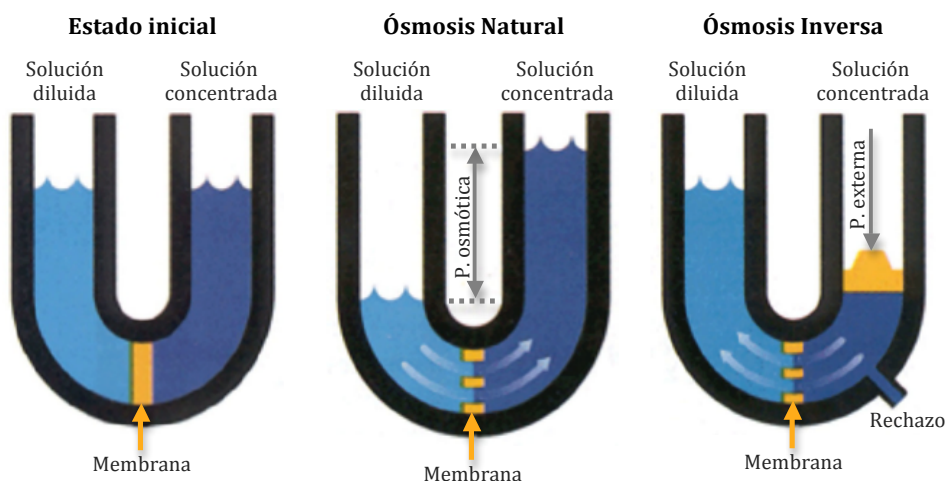
### **2.2.1. Ósmosis natural y ósmosis inversa.**

---

Cuando dos soluciones de diferente concentración se ponen en contacto a través de una membrana semipermeable (membrana que deja pasar las moléculas de disolvente pero no las de soluto), el disolvente se difunde a través de la membrana, pasando desde la solución con menor concentración de solutos (fase 1) a la de mayor concentración (fase 2), hasta que se igualan las concentraciones en ambos ramales (equilibrio osmótico). Este fenómeno recibe el nombre de ósmosis, palabra que deriva del griego "*osmos*", que significa "impulso".

Como resultado del paso neto de disolvente entre ambos ramales, se producirá una diferencia de alturas en las columnas de agua a uno y otro lado de la membrana. Esta diferencia de alturas, una vez conseguido el equilibrio osmótico, será proporcional a una presión, que se denomina presión osmótica.

En la figura 2.14 se representa una ilustración del proceso de la ósmosis natural y de la ósmosis inversa.



*Figura 2.14. Esquema de proceso de la ósmosis natural y la ósmosis inversa.*

Pero el proceso de la ósmosis natural es reversible si se aplica sobre la solución concentrada una presión mayor a la presión osmótica. La presión externa produce entonces una inversión del flujo a través de la membrana. Este proceso es la base de la ósmosis inversa, mediante la cual se obtiene un agua desalada a partir de una solución concentrada en sales, a través de la aplicación de una presión externa siempre superior a la presión osmótica, como se observa en la figura anterior.

### **2.2.2. La desalación de aguas marinas.**

---

La desalación es el proceso de separación de las sales del agua (Valero et al., 2001). Aunque en castellano también podría elegirse el término “desalinización” para describir el mismo proceso, debido a la utilización de este último término en el campo de la hidrogeología para definir el “*lavado y drenaje de suelos salinizados*”, se optará por utilizar la acepción “desalar” para abordar el fenómeno que nos interesa: disminuir el contenido salino de las aguas para su posterior uso.

La desalación natural es un proceso continuo incluido en el ciclo hidrológico. El agua precipitada sobre el suelo, discurre a través de éste superficial o subterráneamente, disolviendo minerales e incrementando por tanto su contenido salino. Una vez que esta agua desemboca en los océanos y en las grandes masa de agua epicontinentales, se inicia su evaporación debido al aporte energético de la luz solar. Este agua evaporada, libre de sales es ya un agua desalada que mediante la formación de nubes cierra el ciclo del agua.

La desalación hace referencia al tratamiento al que se ha de someter al agua para librarla, total o parcialmente, de las sales disueltas en ella. Este proceso se puede llevar a cabo a través de diferentes tecnologías, y partiendo de diversos tipos de agua (agua de mar o salobre), aunque el resultado final es en todo caso la generación de agua dulce. Las tecnologías de desalación son de aplicación para objetivos diversos, que van desde el agua de abastecimiento humano, hasta aguas para riego, pasando por aguas ultrapuras para usos industriales o tratamiento de efluentes.

En la desalación, se produce la separación de los solutos disueltos en una corriente de agua. Este proceso implica un aporte energético que puede ser suministrado en forma de calor (procesos térmicos), o de trabajo (procesos de potencia), entre los que se encuentran las tecnologías de membranas. Estos últimos procesos han alcanzado en las últimas décadas un importante grado de optimización tecnológica, que les ha permitido superar a las técnicas clásicas de desalación (evaporación). Este desarrollo se ha visto favorecido porque en la tecnología de membranas no se requiere cambio de fase, lo que implica un considerable ahorro energético.

A partir de los años sesenta del siglo XX se empezaron a construir desaladoras en diferentes partes del mundo. Estas primeras instalaciones empleaban procesos térmicos para producir la evaporación del agua, lo que resultaba muy costoso desde el punto de vista energético. Ya en los años 70, se empiezan a utilizar las tecnologías de membranas. La introducción de la electrodiálisis permitió entonces la desalación

de aguas salobres a un coste inferior al de la evaporación, abriendo mucho más su campo de aplicaciones que inicialmente se reducía a la producción de agua potable y a determinadas aplicaciones industriales. Durante los años 80 y 90, las tecnologías de desalación, tanto térmicas como de membranas ya están plenamente desarrolladas y compiten por un abaratamiento de costes, de manera que es fundamentalmente la ósmosis inversa, la tecnología que se ha impuesto en el mercado de la desalación. Las tecnologías actualmente en uso, con carácter mayoritario, están recogidas en la tabla 2.9.

Tabla 2.9. Procesos de desalación de uso mayoritario.

Procesos	Tipo
Térmicos	Evaporación súbita multi-etapa (MSF)
	Evaporación de múltiple efecto (MED)
	Compresión de vapor (CV)
Con Membranas	Electrodialisis (ED)
	Ósmosis Inversa (OI)

La importancia de cada una de las tecnologías de desalación en el mercado actual, puede observarse en la figura 2.4, donde según los datos de la *International Desalination Association* (IDA), se representa la capacidad de desalación instalada por procesos. Puede observarse como la capacidad de desalación instalada es prácticamente la misma en procesos térmicos y de membrana. Si tenemos en cuenta que la mayor parte de las desaladoras basadas en procesos térmicos son antiguas y que tendrán que renovarse a corto o medio plazo, es previsible que en un futuro cercano, la capacidad operativa de las instalaciones con membranas supere ampliamente a las basadas en procesos térmicos.

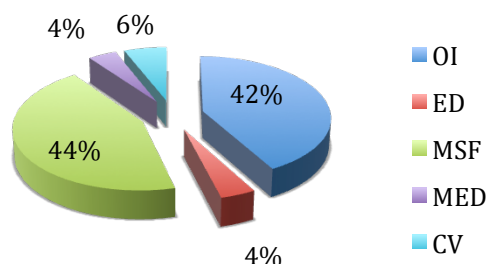


Figura 2.4. Capacidad de desalación instalada por procesos, según el IDA (2008).

### **2.2.3. Procesos térmicos de desalación.**

---

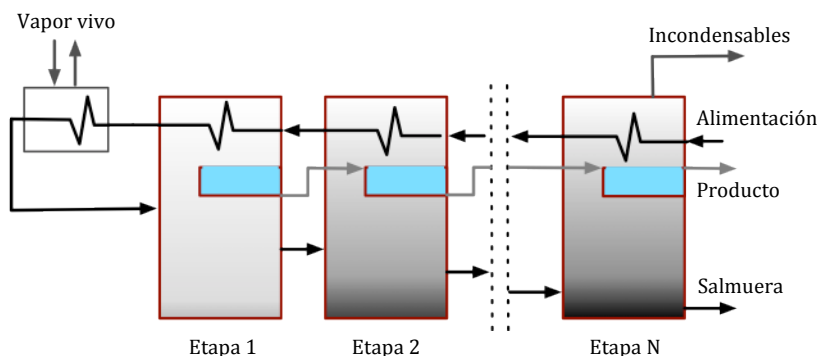
Estos procesos imitan la desalación natural, por cuanto el agua es calentada hasta alcanzar su punto de ebullición, generándose un vapor libre de sales que posteriormente se condensa para formar el agua producto.

Las plantas desaladoras que utilizan este principio son grandes consumidoras de energía, de manera que para minimizar el consumo eléctrico se recurre a procesos multietapa, donde la evaporación se va produciendo en sucesivos recipientes, cada uno de ellos operando a presiones y temperaturas decrecientes. También es un importante problema el ensuciamiento por precipitación salina.

Se han desarrollado evaporadores que siguen varios esquemas diferentes. En la desalación de aguas marinas, predominan los equipos multietapa o *multi-stage flash distillation* (MSF) y multiefecto o *multieffect distillation* (MED).

#### **2.2.3.1. Evaporación súbita multietapa (MSF).**

En este proceso el agua marina se calienta y se conduce a un recipiente (primera etapa), donde la presión ambiental es inferior a la presión de vapor del agua calentada, de modo que se produce la ebullición inmediata de una parte del fluido. El líquido restante pasa a una segunda etapa en la que se repite el proceso pero a una presión inferior, correspondiente a la también menor temperatura de ebullición. El esquema de proceso de la MSF se describe en la figura 2.5. Las plantas MSF se construyen desde los años 50 y tienen una producción de entre 4.000-57.000 m<sup>3</sup>/día.



---

*Figura 2.5. Diagrama de proceso de la MSF.*

---

### 2.2.3.2. Evaporación de múltiple efecto (MED).

Al igual que en el caso de la MSF, en la MED existen una serie de etapas y se utiliza la evaporación/condensación a presiones ambientales decrecientes. Este sistema permite que el agua de alimentación experimente múltiples ebulliciones, en los sucesivos efectos, sin necesidad de recurrir a calor adicional a partir del primer efecto. El agua salada se transfiere luego al efecto siguiente para sufrir una evaporación y el ciclo se repite, utilizando el vapor generado en cada efecto. Las plantas MED tienen capacidades de entre 2.000 y 20.000 m<sup>3</sup>/día y en las plantas más recientes se trabaja con temperaturas de aproximadamente 70 °C, lo que reduce sensiblemente el problema de precipitación salina.

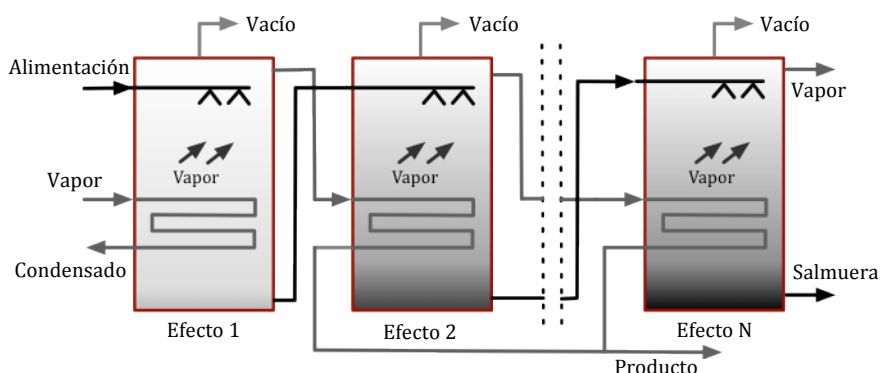


Figura 2.6. Diagrama de proceso de la MED.

### 2.2.3.3. Evaporación por compresión de vapor (CV)

La CV se emplea para tratar aguas de mar con un potencial incrustante medio y bajo. También puede emplearse acoplado a otros métodos de evaporación como el MSF. El calor para evaporar el agua proviene de la compresión mecánica o térmica del vapor, con lo que se provoca una reducción de la temperatura de ebullición por disminución de la presión. Las plantas desaladoras que utilizan el sistema CV tienen por lo general una capacidad reducida, produciéndose entorno a 3.000 m<sup>3</sup>/día. El consumo energético aproximado es de entre 7 y 12 kwh/m<sup>3</sup>(Ibañez et al., 2009).



## **2.2.4. Procesos de desalación con membranas.**

---

Las membranas se definen como barreras selectivas al transporte de materia y energía entre fases diferentes. La *American Water Work Association* (AWWA) define el proceso de membrana como una operación unitaria de separación donde el elemento separador es una membrana semipermeable y donde el motor del proceso es una determinada fuerza impulsora (1998). Los procesos de membrana se pueden clasificar en función de la fuerza impulsora aplicada, tal y como se muestra en la tabla 2.10.

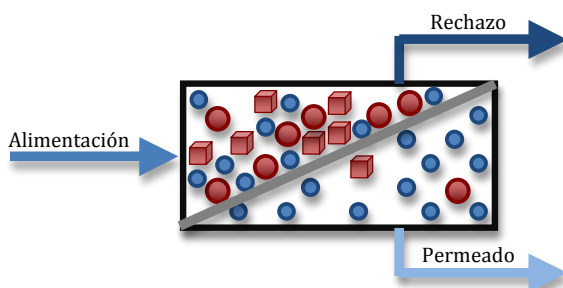
---

*Tabla 2.10. Clasificación de los principales procesos de membrana.*

---

Proceso	Fuerza impulsora
Ósmosis inversa (OI)	Diferencia de presión
Nanofiltración (NF)	
Ultrafiltración (UF)	
Microfiltración (MF)	
Diálisis (D)	Diferencia de concentración
Electrodialisis (ED)	Diferencia de potencial eléctrico
Permeación de gases (PG)	Diferencia de presión
Pervaporación (PV)	Diferencia de presión parcial

En los procesos de membrana, la corriente de alimentación se pone en contacto con la membrana, de manera que el efecto de la fuerza impulsora permite la separación de fluido en dos corrientes diferenciadas: el permeado o producto, formada por los componentes que han atravesado la membrana, y el rechazo o salmuera, donde se recoge el resto de la disolución. En la siguiente figura se muestra un esquema básico del proceso.



---

*Figura 2.7. Esquema básico del proceso de separación con membranas.*

---

Atendiendo solamente a los procesos de membrana cuya fuerza impulsora es la presión, las diferentes tecnologías pueden clasificarse en función de su capacidad para separar los componentes presentes en la corriente de alimentación. Así pues, se incluyen en este grupo la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI). La descripción de los fundamentos de cada una de estas técnicas y de sus distintas aplicaciones industriales se encuentran ampliamente detalladas en textos específicos sobre el tema (Mulder, 2000) y en trabajos anteriores realizados en el Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz (Hassani, 2007).

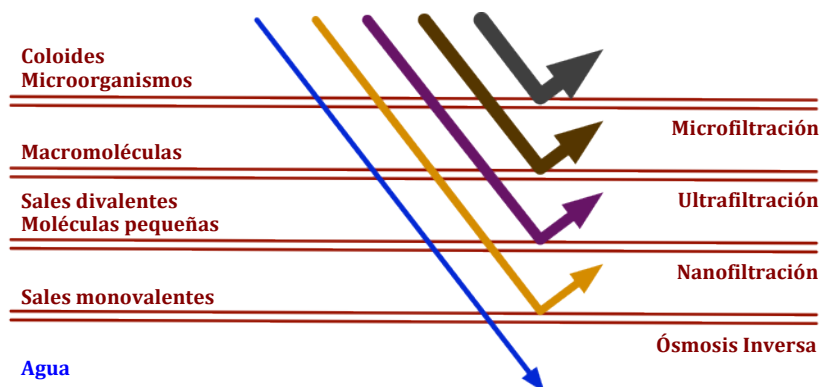


Figura 2.8. Capacidad de retención de las diferentes tecnologías de membrana, cuya fuerza impulsora es la presión.

Desde el punto de vista de la desalación de aguas marinas, solamente la ósmosis inversa permite la operación con este tipo de aguas, ya que en ellas el principal agente salino es el cloruro sódico, que estando disociado en forma de iones monovalentes que no puede ser rechazado en niveles aceptables con otras tecnologías de membrana.

#### 2.2.4.1. Ventajas e inconvenientes de los procesos de membrana.

Los procesos de separación por membranas tienen las siguientes ventajas (Mulder, 2000):

- Posibilidad de operar en condiciones no extremas de temperatura.

- Capacidad de operar en continuo.
- Adaptabilidad de la producción, debido a la configuración modular.
- Aplicabilidad en usos muy diferentes, dada la variabilidad de propiedades de las diferentes tecnologías de membrana.
- No es necesaria la aplicación de productos químicos ajenos a la disolución a tratar.
- Equipos compactos y que por lo tanto ocupan poco espacio.
- Bajo consumo energético en comparación con otras tecnologías. El principal gasto energético se deriva del bombeo.
- Facilidad de instalación, desinstalación y operación.
- Adaptabilidad al cambio de escala debido a la configuración modular.
- Posibilidad de ser combinados con otros procesos de tratamiento.

Pese a las numerosas ventajas de los procesos de membrana, también se han descrito algunos inconvenientes:

- Ensuciamiento y degradación de los elementos de membrana. Estos fenómenos afectan a las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las membranas, reduciendo la eficacia del proceso y la vida útil de los módulos.
- Necesidad de gestión de las salmueras, cuando éstas no son el objeto de la separación.
- Necesidad de limpieza periódica de las membranas, lo que se traduce en costes en mano de obra y productos químicos, así como la parada intermitente de una parte de la instalación.
- Alto coste, sobre todo en el caso de las membranas inorgánicas.

#### **2.2.4.2. Desalación mediante ósmosis inversa (OI).**

Ésta es la tecnología de membranas más ampliamente utilizada en la desalación de aguas salobres y de mar. Su aplicación más importante es la generación de agua destinada a consumo humano, a partir del agua marina. Sin embargo, los avances realizados en la optimización del proceso de la OI están incrementando la importancia de esta tecnología en otros campos de aplicación como son el tratamiento de aguas residuales y las industrias alimentaria y farmacéutica.

La OI esta desplazando a otras tecnologías como la destilación o la electrodialisis en la producción de aguas destinadas al consumo humano, fundamentalmente debido a los siguientes factores (Ibañez et al., 2009):

- La espectacular mejora en el diseño y prestaciones de las membranas, que han mejorado sensiblemente su capacidad de rechazo salino y en la actualidad requieren menores presiones de operación. Como consecuencia de esto, **se han disminuido los costes energéticos, que para las aguas salobres ha pasado de 1-2 kwh/m<sup>3</sup> a 0,2-0,5 kwh/m<sup>3</sup>.**
- Se han desarrollado nuevos sistemas de recuperación de energía, que se traducen en una importante reducción del consumo energético neto, que **para aguas marinas ha pasado de 5 a 3 kwh/m<sup>3</sup>.**
- Se ha reducido el precio de las membranas, debido fundamentalmente a la automatización de los procesos de producción.

En la actualidad, el principal caballo de batalla es el alargamiento de la vida útil de las membranas, mediante nuevas técnicas de producción y a través del control del ensuciamiento y la optimización de los mecanismos de limpieza de membranas.

Los avances descritos con anterioridad se han traducido en una sensible disminución de los costes de desalación mediante la ósmosis inversa. En la actualidad, **los costes de desalación son inferiores a los 0,3 €/m<sup>3</sup> en el caso de las aguas salobres e inferior a los 0,6 €/m<sup>3</sup> en la desalación de aguas de mar.**

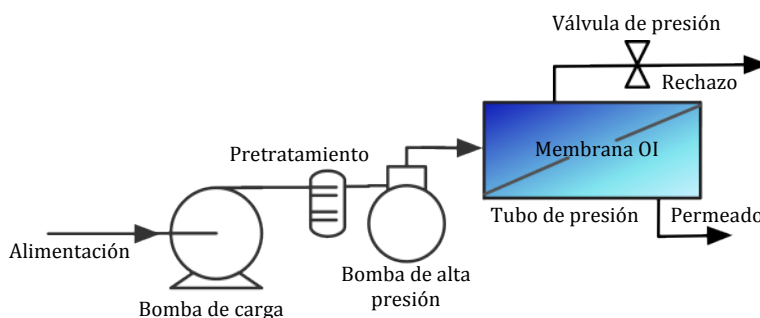
### **A) Fundamentos de la ósmosis inversa.**

En la OI el agua a tratar se presuriza contra una membrana asimétrica, recubierta por una capa activa muy fina, que solo permite el paso selectivo de las moléculas de agua. Este proceso no involucra cambio de fase, de manera que la mayor parte del consumo energético se invierte en la etapa de presurización.

La presión aplicada se emplea en invertir el flujo osmótico natural del disolvente (agua) a través de una membrana semipermeable, teniendo como resultado un flujo de agua desde la solución mas concentrada (alimentación) hacia la solución diluida (permeado).

Así pues, la OI no actúa como un simple filtro, sino como una barrera selectiva, y al contrario que en otros procesos de membrana como la microfiltración o la ultrafiltración, la presión osmótica de la disolución a tratar desempeña un papel importante en el diseño, operación y economía del proceso. Puede utilizarse la OI para la desalación de aguas marinas y salobres, mediante la aplicación de una presión externa superior a la correspondiente presión osmótica de la solución.

En la siguiente figura se muestra el esquema básico de una planta desaladora mediante ósmosis inversa.



---

*Figura 2.9. Esquema de proceso industrial de la ósmosis inversa.*

---

La instalación de OI cuenta con los siguientes elementos básicos:

1. Sistema de pretratamiento. Tiene como finalidad la eliminación de las partículas en suspensión existentes en la corriente de alimentación, previamente a la entrada en los módulos de membrana, así como la

minimización de los riesgos de crecimiento biológico y de precipitación de sales. Normalmente, este tratamiento incluye una prefiltración fina y la adición de ácido u otros compuestos químicos inhibidores de la precipitación y del crecimiento microbiano.

2. Sistema de bombeo. Existirán una serie de bombas de carga (baja presión) que trasladan el fluido desde el punto de toma hasta la instalación, asegurando en todo momento un caudal adecuado. Posteriormente existe un sistema de bombeo de alta presión que permite al flujo de alimentación superar el límite de la presión osmótica, dando lugar al fenómeno de la ósmosis inversa en el interior de los elementos de membrana. Esta presión varía entre 15 y 25 bares en aguas salobres y es de 50-80 bares en la desalación de aguas de mar.
3. Dispositivos de membrana. Las membranas de OI se fabrican en diferentes configuraciones modulares, aunque las mas utilizadas comercialmente son las de configuración espiral y las de fibra hueca.
4. Equipo de postratamiento. En esta etapa se produce la estabilización del agua tratada y la preparación para su distribución, lo que requiere normalmente la eliminación de gases disueltos y el ajuste de pH.

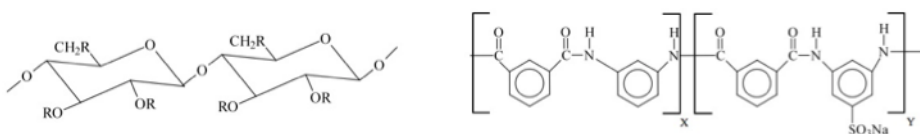
## **B) Membranas de OI**

En la operación de ósmosis inversa se utilizan mayoritariamente membranas de tipo asimétrico. Su estructura comprende una fina capa de polímero (capa activa), soportada por una subcapa de mayor porosidad, que sostiene mecánicamente la estructura y facilita la evacuación del fluido una vez que ha atravesado la capa activa, minimizando la pérdida de carga. Esta configuración se traduce en unas excelentes características selectivas y altas permeabilidades en las condiciones de operación del sistema.

A su vez, las membranas asimétricas de ósmosis inversa pueden dividirse en dos tipos diferentes. Las membranas asimétricas integrales poseen una capa activa ultrafina (0,1-1  $\mu\text{m}$ ), mientras que las asimétricas compuestas presentan una película extremadamente fina ( $\approx 200 \text{ \AA}$ ) sobre una estructura microporosa de

material diferente. Las ventajas operativas de las membranas compuestas ha originado que, en la actualidad, éstas centren la mayor parte de la investigación y desarrollo, con el fin de optimizar sus propiedades semipermeables.

En cuanto al material constituyente de las membranas, mayoritariamente se utilizan polímeros de acetato de celulosa (AC) y poliamida aromática (PA). Estos polímeros pueden formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua o con otros disolventes polares, debido a la implicación de grupos carbonilos existentes en la superficie de las membranas. El establecimiento intermitente de estos puentes de hidrógeno, en condiciones de suficiente presión, produce el avance de las moléculas de agua en el interior de la estructura del polímero, permitiendo así el permeado del disolvente. En cambio, los iones y moléculas que no intervienen en este tipo de enlaces no pueden atravesar la matriz orgánica.



---

*Figura 2.10. Principales polímeros constituyentes de membranas de ósmosis inversa: Acetato de celulosa (izquierda) y poliamida aromática (derecha).*

---

### Membranas de acetato de celulosa (AC)

Las membranas de AC fueron desarrolladas por Loeb y Sourirajan (1960). Están fabricadas a partir de formulaciones de diacetato y triacetato de celulosa. Su producción se basa en la unión de una capa activa de acetato de celulosa sobre una base de poliéster, en una disolución de acetona y mediante la aplicación de determinados aditivos. Tras el proceso de unión de las dos capas, la membrana se calienta (60-90 °C), mejorando así la semipermeabilidad de la misma.

Tras el proceso de fabricación se obtiene una membrana asimétrica con una capa superficial densa de entre 0,1 y 0,2 µm, que es responsable del proceso de separación. El resto de la membrana está constituida por una matriz esponjosa de alta permeabilidad.

Estas membranas presentan una serie de ventajas, como son su alta resistencia al ensuciamiento, debido a que presentan una superficie bastante lisa, son tolerantes a

los oxidantes, hasta una concentración de 1 mg/L de cloro libre y tienen un coste económico reducido. Sin embargo, entre sus inconvenientes están la baja estabilidad estructural ante condiciones extremas de temperatura y pH (por hidrólisis) y su vulnerabilidad a ataques microbianos. Además tienen un rechazo salino inferior a las membranas de PA y requieren una mayor presión de trabajo.

En la actualidad solamente se emplean en aplicaciones muy determinadas y están siendo sustituidas por las membranas de PA.

### **Membranas de poliamida aromática (PA)**

Este tipo de membranas fue el utilizado en los ensayos realizados en la presente Tesis Doctoral. Su elección obedece a que se están convirtiendo en la actualidad en las membranas de OI más utilizadas en la industria de la desalación.

Se fabrican en dos etapas. En la primera, el material de soporte de polisulfona se une a una capa esponjosa de poliéster no entretejido. La polisulfona es muy porosa y no es permselectiva. En una segunda etapa se añade la capa activa de PA sobre el sustrato de polisulfona mediante polimerización interfacial de monómeros. El resultado de este proceso es una membrana compuesta con unas características de alto flujo de permeado y bajo paso de sales, mejorando sustancialmente a las de acetato de celulosa.

Las membranas de PA no son biodegradables, aunque sí pueden resultar afectadas como consecuencia del desarrollo de la biopelícula debido al efecto barrera de ésta al paso del fluido. Otra ventaja de este tipo de membranas es la ausencia de hidrólisis, lo que le permite trabajar en un amplio rango de pH (2-11).

Además, en comparación con las membranas de AC, tienen una mayor producción de permeado y rechazo salino, en iguales condiciones de operación, lo que se traduce en la necesidad de una menor presión de trabajo para obtener la misma producción. Estas ventajas hacen que las membranas de PA sean en la actualidad las mas comercializadas.

No obstante, también presentan algunos inconvenientes. Las membranas de PA son susceptibles de sufrir degradaciones por oxidación cuando entran en contacto con agentes oxidantes como el cloro libre, que producen la despolimerización de la PA a concentraciones superiores a 0,1 ppm. Las membranas de AC sin embargo, pueden soportar concentraciones de hasta 2 ppm. Esta limitación a menudo requiere el uso



de agentes reductores como el bisulfito sódico ( $\text{NaHSO}_3$ ) para eliminar restos de cloro u otros oxidantes introducidos en la corriente de alimentación en determinados procesos previos, como pueden ser la desinfección o la oxidación química en el pretratamiento.

En la tabla 2.11 se muestran las principales características de las membranas de PA, frente a las de AC, en cuanto a rangos soportados de temperatura y pH, resistencia química y biológica.

---

*Tabla 2.11. Características de las membranas de poliamida aromática (PA) frente a las de acetato de celulosa (AC). (Ibañez et al, 2009).*

---

Características	Poliamida aromática	Acetato de celulosa
Rango de pH	3-12	5-8
Rango de Temperaturas	0-50 °C	0-40 °C
Resistencia Química		
Halógenos	Pobre	Buena
Peróxidos	Débil	Buena
Detergentes	Buena	Buena
Disolventes	Buena	Débil
Resistencia biológica	Buena	Débil

### **C) Módulos de membrana.**

Las membranas se disponen dentro de los contenedores de presión en una determinada disposición que permite maximizar la relación superficie-volumen, mantener la estabilidad mecánica y minimizar los fenómenos de ensuciamiento. Esto se consigue mediante el empaquetamiento de las membranas en módulos que pueden tener diferentes configuraciones y que constituyen la parte más importante de la planta de OI.

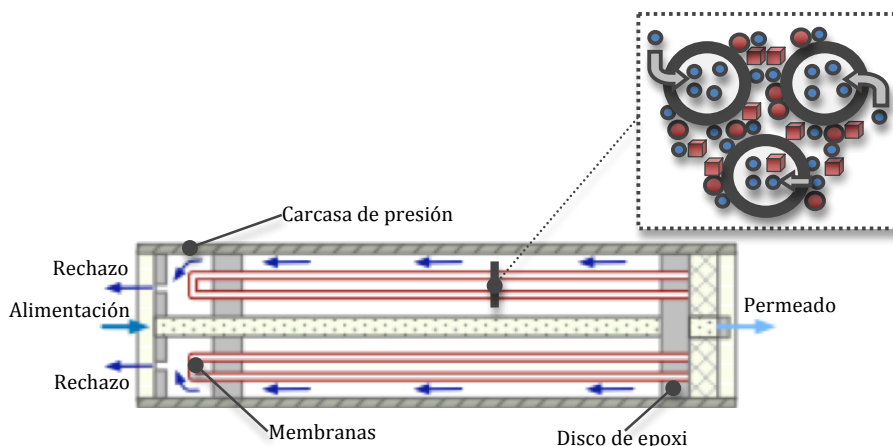
En la actualidad se comercializan módulos de diferentes tipos: modulo tubular, módulo en placa y bastidor (*"plate-and-frame"*), módulo con arrollamiento en espiral (*"spiral wound"*) y módulo de fibra hueca (*"hollow fiber"*). Los módulos tubulares se utilizan principalmente en ultrafiltración y microfiltración, mientras que los de placa y bastidor están indicados para ultrafiltración y electrodiálisis. En la tecnología de OI, las configuraciones más adecuadas son las de arrollamiento en espiral y de fibra

hueca, siendo estos dos tipos de módulos los más utilizados en la industria de la desalación.

### **Módulos de fibra hueca.**

Las fibras huecas son estructuras tubulares de tipo asimétrico y de construcción muy fina. Están formadas por cilindros de unas 80  $\mu\text{m}$  de diámetro exterior y 40  $\mu\text{m}$  de diámetro interior (Ibañez et al., 2009), capaces de soportar altas presiones de operación. Poseen una alta superficie de intercambio por unidad de volumen, dando lugar a módulos extremadamente compactos.

Los conjuntos de fibras forman un haz dispuesto en forma de “U” cuyos extremos se insertan en un disco-soporte de resina “epoxi”, dentro de un tubo de presión o contenedor reforzado (Figura 2.11). Aunque existen varias modificaciones del esquema básico de funcionamiento de estos módulos, la configuración más común es la siguiente:



---

*Figura 2.11. Esquema de un módulo de fibra hueca.*

---

La alimentación entra por un tubo poroso central, distribuyéndose radialmente por toda la unidad. Por efecto de la presión, el agua atraviesa las fibras, de manera que el permeado fluye por el interior de ellas hasta llegar al disco “epoxi”, donde se colecta el contenido de todas las fibras huecas, originando el flujo global de salida del permeado, que es extraído del sistema mediante un tubo de salida. El rechazo discurre exteriormente a las fibras y finalmente es evacuado mediante conductos situados en el mismo extremo de la alimentación. La estanqueidad del módulo se

asegura mediante dos placas aislantes situadas en los extremos y sujetas a la carcasa de presión.

Las velocidades de flujo en el interior de los módulos de fibra hueca son del orden de 0,5 a 2,5 m/s por lo que el número de Reynolds corresponde a un flujo laminar. Estas membranas deben de operar por encima de un caudal mínimo de rechazo para minimizar los efectos de polarización por concentración y mantener un caudal de distribución suficiente dentro del haz de fibras que permitan el arrastre de posibles agentes ensuciantes. De esta forma, los módulos de fibra hueca están limitados en sus niveles de recuperación, que no superan el 50%.

La configuración de estos módulos supone una serie de inconvenientes, relacionados con el alto coste de fabricación y facilidad de ensuciamiento, aunque como ventajas puede citarse su elevada productividad en relación al espacio que ocupan y la posibilidad de operar en flujo inverso, facilitando el proceso de limpieza.

#### **Módulos de arrollamiento en espiral.**

Estos son los módulos de membrana más utilizados en los procesos de OI, ya que mediante el arrollamiento en espiral de la membrana, se consigue una configuración compacta y barata de producir.

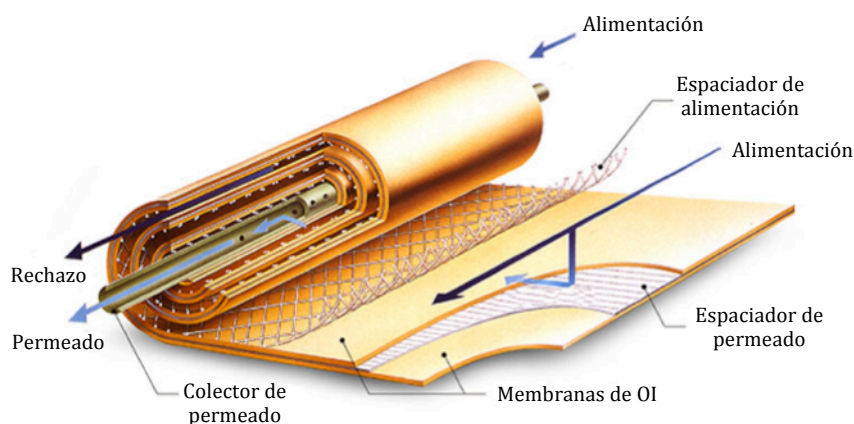
En esta configuración, dos láminas de membrana se colocan paralelas con sus superficies activas hacia el exterior. Ambas están separadas por un canal (de permeado) constituido por una malla espaciadora. El conjunto está sellado por tres lados, de manera que el cuarto lado se mantiene abierto y unido a un tubo colector de permeado. A su vez, otra malla espaciadora, de espesor entre 0,75 y 1,10 mm, sirve de separador y da estructura al canal por donde circulará el flujo de alimentación-rechazo.

El agua penetra axialmente en el módulo y circula por el canal de alimentación-rechazo, de manera que la presión de trabajo permite la permeación de una parte del caudal de alimentación, que atravesará la membrana y circulará ahora por el canal de permeado hasta su conexión al tubo colector, donde es recogida y canalizada toda la producción de permeado. El esquema de funcionamiento de uno de estos módulos está reflejado en la figura 2.16.

El empaquetamiento en espiral permite un nivel de compacidad de entre 1500-2000 m<sup>2</sup> de membrana por cada m<sup>3</sup> de volumen.

Para minimizar el ensuciamiento de la membrana debido a la concentración por polarización, es necesario mantener en todo momento un caudal mínimo en el canal de alimentación-rechazo. Estos niveles mínimos se consiguen limitando el factor de recuperación por módulo entre un 10 y un 20%, dependiendo de las dimensiones del mismo.

Debido a la amplia utilización industrial de este tipo de módulos, pueden encontrarse en el mercado muy diversos tamaños, siendo los mas comunes: 1,5; 1,8; 2; 2,5; 4 y 8 pulgadas de diámetro y de 12, 14, 21, 40 y 60 pulgadas de longitud. Las más utilizadas para plantas de OI de mediano y gran tamaño son las de 8 pulgadas de diámetro por 40 pulgadas de longitud (aproximadamente 20 cm x 100 cm).

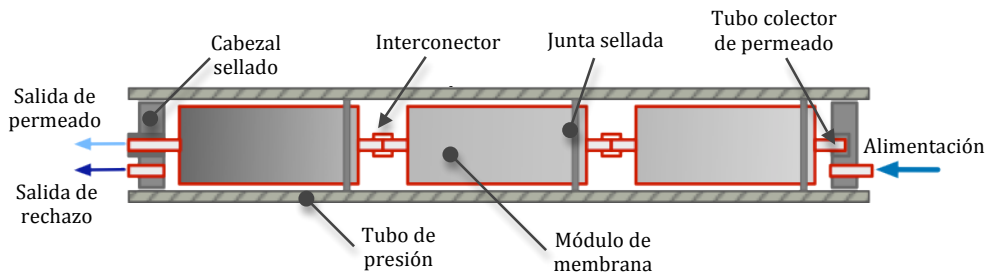


---

*Figura 2.12. Esquema de un módulo de arrollamiento en espiral.*

---

La recuperación del sistema depende de la calidad del agua a tratar y de la longitud del recorrido por el canal de alimentación-rechazo. Para operar con niveles de recuperación aceptables, los módulos de membranas se montan en tubos de presión que contienen varios módulos (de 1 a 6) conectados en serie (figura 2.13).



---

*Figura 2.13. Disposición de los módulos de arrollamiento espiral en el interior de un tubo de presión.*

---

Estos tubos de presión han de estar contruidos en materiales muy resistentes tanto a altas presiones de operación como al ataque de los agentes químicos utilizados durante el proceso de limpieza de las membranas. los materiales utilizados suelen ser PVC o ABS para aplicaciones que requieran presiones inferiores a 8 bares (desalobradoras), y de poliéster reforzado con fibra de vidrio o acero inoxidable para las presiones de operación normales en la desalación de aguas marinas (55-70 bares).

Aunque los módulos de arrollamiento en espiral presentan una menor productividad y compacidad que los de fibra hueca, estas desventajas quedan ampliamente compensadas por las siguiente ventajas (Ibañez et al., 2009):

- Son más económicos que los módulos de fibra hueca.
- Más resistentes al ensuciamiento.
- Permiten trabajar con aguas más cargadas.
- Fácil reposición.
- Efectividad y facilidad de lavado.
- Mejor control de calidad del proceso de fabricación.

## 2.3. FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS CON MEMBRANAS.

### 2.3.1. Expresión matemática del proceso de la ósmosis inversa.

---

En los procesos con membranas, la separación se efectúa a través de ellas, y se puede considerar que constituye una barrera selectiva situada entre dos fases homogéneas. El transporte a través de la membrana ocurre cuando se aplica a la solución una fuerza impulsora, la cual suele ser una diferencia de presión o de concentración (actividad) entre ambos lados de la membrana (Mulder, 1998).

El potencial químico ( $\mu$ ) que propicia la separación suele ser expresado en función de los parámetros de presión, concentración (o actividad) e incluso temperatura:

$$\mu = f(T, P, a \text{ o } c) \quad (2.1)$$

A temperatura constante, el potencial químico del componente "i" en la mezcla está dado por (Mulder, 1998):

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln a_i + V_i \cdot P \quad (2.2)$$

Donde  $\mu_i^*$  es el potencial químico de una molécula de sustancia pura a la presión P y temperatura T. Para componentes puros la actividad es unitaria ( $a=1$ ), pero para soluciones de líquidos la actividad está dada por el producto de la fracción molar  $x_i$  y el coeficiente de actividad  $\gamma_i$ :

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (2.3)$$

Otras fuerzas de impulsión, en los procesos de separación con membranas, es la diferencia de potencial eléctrico. Esta fuerza solamente tiene influencia en el transporte de partículas cargadas.

En condiciones isoterms, el potencial químico del disolvente en la fase concentrada (fase 1) está dado por:

$$\mu_{i1} = \mu_{i1}^* + R \cdot T \cdot \ln a_{i1} + V_i \cdot P_1 \quad (2.4)$$

Mientras que el potencial químico del disolvente en la fase diluida (fase 2) puede expresarse mediante la expresión:

$$\mu_{i2} = \mu_{i2}^* + R \cdot T \cdot \ln a_{i2} + V_i \cdot P_2 \quad (2.5)$$

Las moléculas de disolvente en la fase diluida tienen un potencial químico más negativo que las de la fase concentrada. Esta diferencia de potencial químico causa un flujo neto de disolvente desde la fase diluida a la fase concentrada. El proceso continúa hasta llegar al equilibrio osmótico, donde los potenciales químicos de las moléculas de disolvente son iguales en ambas fases ( $\mu_{i1} = \mu_{i2}$ ). Por lo tanto, en el equilibrio osmótico, las ecuaciones (2.4) y (2.5) se igualan, quedando la siguiente ecuación:

$$R \cdot T \cdot (\ln a_{i2} - \ln a_{i1}) = (P_1 - P_2) V_i = \Delta \pi \cdot V_i \quad (2.6)$$

En el estado de equilibrio osmótico, por tanto, la diferencia de presión termodinámica ( $P_1 - P_2$ ) es llamada diferencia de presión osmótica ( $\Delta \pi = \pi_1 - \pi_2$ ). Cuando hay solo solvente puro en la fase 2 (diluida), entonces  $a_{i2} = 1$ , y la ecuación (2.6) queda de la siguiente manera:

$$\pi = -R \cdot T \cdot \ln a_{i1} / V_i \quad (2.7)$$

Donde  $\pi$  es la presión osmótica de la fase diluida. Para concentraciones muy bajas de soluto ( $Y_i = 1$ ), la ecuación (2.7) puede ser simplificada por aplicación de la Ley de Raoult:

$$\ln a_i = \ln \gamma_i \cdot x_i = \ln x_i = \ln(1 - x_j) = -x_j \quad (2.8)$$

$$\pi = R \cdot T \cdot x_j / V_i \quad (2.9)$$

con  $x_j = n_j / (n_i + n_j)$ . Para una solución diluida  $x_j = n_j / n_i$  y entonces:

$$\pi \cdot n_i \cdot V_i = n_j \cdot R \cdot T \quad (2.10)$$

Además, para soluciones diluidas,  $n_i V_i \approx V$ , por lo que:

$$\pi \cdot V = n_j \cdot R \cdot T \quad (2.11)$$

Donde  $n_j/V = c_j/M$ , entonces:

$$\pi = c_j \cdot R \cdot T / M \quad (2.12)$$

La relación entre la presión osmótica ( $\pi$ ) y la concentración de soluto ( $c_j$ ), esta definida por la Ecuación de Van't Hoff. Según la cual, la presión osmótica es proporcional a la concentración e inversamente proporcional al peso molecular.

Sin embargo, para altas concentraciones y con soluciones macromoleculares se dan desviaciones significativas de la Ley de Van't Hoff. En este caso, la presión osmótica puede ser descrita por una expansión de términos en la que se introduce la propia ecuación de Van't Hoff en el primer término (Mulder, 1998), de la forma:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{M} \cdot c + Bc^2 + \dots \quad (2.13)$$

### **2.3.2. Principales parámetros utilizados en los procesos con membranas.**

---

#### **2.3.2.1. Flujo a través de la membrana ( $J_p$ ).**

La velocidad de paso del fluido a través de la membrana se determina en base al volumen permeado ( $V$ ) por unidad de superficie ( $A$ ) y tiempo ( $t$ ), donde el flujo de alimentación es tangencial a la superficie de la membrana. El concepto de velocidad de paso del fluido a través de la membrana se expresa matemáticamente como (Mulder, 1991):

$$J_p = V / (t \cdot A) \quad (2.14)$$

Este flujo de permeado será directamente proporcional a la fuerza impulsora del proceso, e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido y a la resistencia total al paso del mismo.



La resistencia al flujo a través de la membrana se puede obtener como la suma de las diferentes resistencias al paso del fluido (Mulder, 1991; Raman, 1994):

$$R = R_m + R_a + R_p + R_g + R_{cp} \quad (2.15)$$

Donde:

$R_m$ : Resistencia de la membrana.

$R_a$ : Resistencia por la adsorción de solutos sobre la membrana.

$R_p$ : Resistencia por bloqueo de canales de paso por partículas suspendidas.

$R_g$ : Resistencia debida a la capa de gel en la interfase membrana-fluido.

$R_{cp}$ : Resistencia debida a la polarización por concentración.

La  $R_{cp}$  obedece a un proceso similar a la  $R_g$ . Mientras la  $R_{cp}$  se produce por la acumulación de sólidos en la interfase membrana-fluido, la  $R_g$  responde a la agregación y compactación de partículas de manera suprayacente a la capa de polarización.

Las resistencias anteriores no siempre actúan todas simultaneamente, y en todo caso su concurrencia afecta de forma inversa a la velocidad de paso del fluido a través de la membrana. Como la fuerza impulsora del proceso de la ósmosis es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, entonces:

$$J_p = \frac{\Delta P}{R} \quad (2.16)$$

Durante el proceso de la ósmosis inversa en condiciones reales, se observa que el flujo a través de la membrana disminuye con el tiempo. Este comportamiento es debido principalmente a la polarización por concentración y al ensuciamiento superficial de la membrana. Estos dos fenómenos son aspectos del mismo problema: la acumulación de componentes retenidos en la capa activa de la membrana. Ambos introducen resistencias adicionales al paso de disolvente a través de la membrana, y al mismo tiempo, son responsables de la reducción gradual del flujo de permeado, conforme va aumentando el transporte de sustancias hacia la membrana y se va consolidando la capa de gel hasta valores de flujo límite.

La formación de la “torta” que provoca el ensuciamiento en un proceso de ósmosis inversa a presión constante, y donde la dirección del flujo en el canal de alimentación-rechazo es tangencial a la membrana, puede expresarse mediante la expresión (Mulder, 1991):

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu}{\Delta P} \cdot \frac{1}{A} \cdot \left( \frac{V \cdot c_s \cdot \alpha}{2 \cdot A} + R_m \right) \quad (2.17)$$

Donde:

$\mu$ : Viscosidad dinámica de la solución de alimentación.

$c_s$ : Concentración de la solución de alimentación.

$\alpha$ : Coeficiente dependiente de la naturaleza de la torta.

Mediante la combinación de las ecuaciones (2.14) y (2.17), se obtiene que:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\left( \mu \frac{V \cdot c_s \cdot \alpha}{2 \cdot A} + R_m \right)} \quad (2.18)$$

El término  $(V \cdot c_s \cdot \alpha / 2A)$ , representa la resistencia de las partículas que se van acumulando en las inmediaciones de la membrana.

De acuerdo con la ecuación (2.18), puede afirmarse que la velocidad de paso del fluido a través de la membrana (flujo de permeado) se ve afectada por cambios en la presión, por cambios en la temperatura (ya que ésta afecta a la viscosidad del fluido) y por cambios en la concentración de solutos en la corriente de alimentación.

### 2.3.2.2. Flujo tangencial o velocidad lineal.

La velocidad lineal es la velocidad a la cual la alimentación fluye dentro del canal de alimentación-rechazo, en el interior de la membrana. Ésta puede definirse como la

relación entre el flujo de entrada y la sección interior de la membrana, mediante la expresión:

$$VL = \frac{Fa}{Si} \quad (2.19)$$

Donde:

Fa: Flujo de alimentación (m<sup>3</sup>/s)

Si: Sección interior de la membrana (m<sup>2</sup>)

Una alta velocidad tangencial tiende a eliminar el material depositado y consecuentemente, reduce la resistencia hidráulica a través de la membrana, lo que lleva a obtener un mayor flujo de permeado. Caudales de alimentación superiores también reducen los fenómenos de la polarización por concentración.

### **2.3.2.3. Capacidad de retención de sales (R)**

La retención de solutos durante el proceso de la ósmosis inversa determina en gran medida la calidad del permeado y viene dado por la expresión:

$$R_i = 1 - Cp_i / Cr_i \quad (2.20)$$

Donde:

Cp<sub>i</sub>: Concentración del soluto i, en la solución del permeado.

Cr<sub>i</sub>: Concentración del soluto i, en la solución del rechazo.

La variación de este factor es independiente de cambios en la presión, temperatura y concentración de solutos en la corriente de alimentación.

#### 2.3.2.4. Presión transmembrana (PTM)

La presión transmembrana es la fuerza impulsora de la ósmosis inversa y se define como la diferencia de presión existente entre el canal de rechazo y el de permeado. En los sistemas de flujo tangencial, este parámetro puede expresarse como (Pafylas et al., 1996):

$$PTM = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} - P_p \quad (2.21)$$

Donde:

$P_{in}$ : presión a la entrada de la membrana (alimentación).

$P_{out}$ : presión a la salida de la membrana (rechazo).

$P_p$ : presión del permeado.

El aumento de la PTM se traduce en un incremento del flujo de permeado, pero a la vez, este parámetro es proporcional a la resistencia de la membrana. La relación entre el flujo y la resistencia de la membrana se modela mediante la ecuación de Darcy:

$$J_p = P_i \cdot PTM \quad (2.22)$$

$$J_p = \frac{PTM}{\mu \cdot R_{tot}} \quad (2.23)$$

Donde:

$J_p$ : Flujo de permeado.

$P_i$ : coeficiente de permeabilidad.

$\mu$ : permeabilidad de la membrana.

$R_{tot}$ : Resistencia total de la membrana.

El flujo de permeado se incrementa con la PTM pero la relación entre ellos solamente es lineal cuando la alimentación es agua pura. Si en la corriente de alimentación hay una cierta concentración de solutos (como ocurre en condiciones reales), el flujo pasa a ser independiente de la presión cuando se sobrepasa el llamado “flujo límite”, al que se llega cuando la capa de concentración de polarización alcanza un alto grado. Antes de alcanzarse este flujo límite, el flujo de permeado aumenta con la presión pero una vez sobrepasado, esta proporcionalidad se pierde. Esto ocurre porque al incrementarse la presión por encima del flujo límite, se da una compactación de la capa de gel que dificulta aún mas el paso del disolvente a través de la membrana (Field et. Al, 1995).

#### **2.3.2.5. Temperatura**

Las membranas compuestas de poliamida aromática utilizadas en esta investigación son sensibles a los cambios de temperatura. Al aumentar la temperatura se incrementa la permeabilidad de la membrana y se reduce la resistencia de ésta al flujo, aumentando finalmente la velocidad de paso del fluido a su través. Además, un aumento de la temperatura del agua de alimentación produce un descenso de su viscosidad, favoreciendo también el flujo de permeado, como se desprende de la ecuación 2.18.

#### **2.3.2.6. Concentración de solutos en la corriente de alimentación.**

Cuanto mayor es la concentración de sales disueltas en la corriente de alimentación, menor será el flujo de permeado (ecuación 2.18). Existe una relación positiva entre la cantidad de solutos y la formación de depósitos sobre la superficie de la membrana, debido a la formación de la capa de gel y a la concentración de polarización, que producen el ensuciamiento de la membrana. Estos fenómenos contribuyen a aumentar la resistencia al transporte del fluido a través de la misma.

#### **2.3.3. Polarización por concentración.**

---

La polarización por concentración describe el perfil de la concentración de los solutos en la fase líquida adyacente a la membrana, resultante del balance entre diferentes fenómenos de transporte.

La membrana de ósmosis inversa es permeable al disolvente e impermeable a los solutos presentes en la corriente de alimentación. Debido a ello, durante el proceso se van acumulando en la zona adyacente a la membrana los solutos rechazados por ésta, dándose un aumento gradual de la concentración de solutos. Esta acumulación de iones en la interfase membrana-fluido es compensada por la retrodifusión de iones y por la acción del flujo tangencial de la corriente de alimentación-rechazo.

Pero como en las inmediaciones de la membrana la velocidad tangencial es mínima, y existen fuerzas de componente perpendicular a la membrana, debido al flujo de permeado, se origina una zona en la que la concentración de iones es mayor que en el resto del fluido, y que se denomina “capa límite”.

Este fenómeno de acumulación de solutos en la superficie de la membrana es conocido como polarización por concentración. Sus fundamentos están reflejados en la figura 2.15.

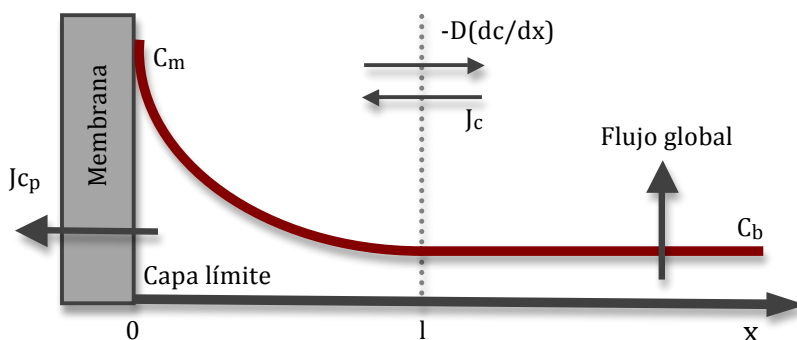
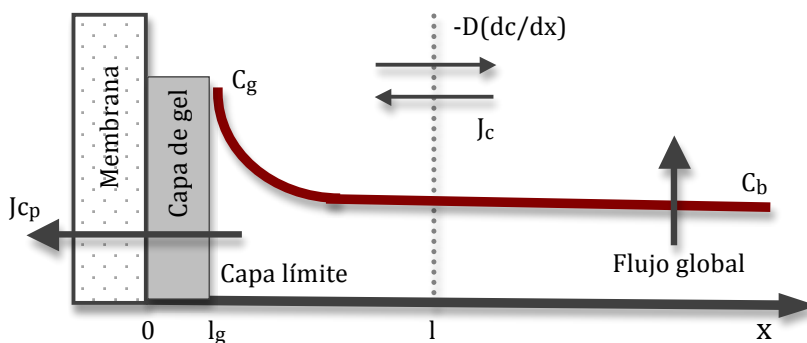


Figura 2.15. Esquema del proceso de polarización por concentración.

La concentración de solutos en el seno del canal de alimentación-rechazo ( $C_b$ ) no se verá influida por la polarización por concentración a partir de una distancia ( $l$ ) de la superficie de la membrana. Sin embargo, en las inmediaciones de ésta, la concentración de iones irá aumentando hasta alcanzar una concentración máxima ( $C_m$ ) en la capa límite. Esta acumulación genera a su vez un flujo de retrodifusión de vuelta a la corriente inicial ( $-D dc/dx$ ), que se ve compensada por el propio flujo convectivo de solutos hacia la membrana ( $J_c$ ), alcanzándose el estado estacionario para unas condiciones de operación determinadas. Hay que tener en cuenta que una pequeña proporción del soluto atravesará la membrana pasando al permeado ( $J_{cp}$ ).

El fenómeno de polarización por concentración siempre se produce y es inherente a los procesos de separación con membranas. Sin embargo, cuando la concentración de la capa pasa a ser muy alta, se puede formar una “capa de gel” que ofrecerá una resistencia adicional al flujo transmembrana ( $R_g$ ). La influencia de la formación de esta capa de gel sobre el esquema del fenómeno de polarización por concentración, puede observarse en la figura 2.16.



---

*Figura 2.16. Esquema del proceso de polarización por concentración, con formación de la capa de gel.*

---

La retrodifusión de solutos desde la capa de gel al seno del fluido se produce a diferente velocidad, en función del tamaño del ión o partícula, su carga y su concentración, aunque los iones monovalentes retrodifunden más rápidamente que los de valencias superiores. La concentración de solutos en esta capa se denomina concentración de gel (Kulkarni, 1992). Cuando se llega a esta situación, se rompe la proporcionalidad entre la presión de operación y la producción de permeado, de manera que aumentos sucesivos de la presión transmembrana se traducen únicamente en un incremento del espesor de la capa de gel.

La capa límite en el proceso de concentración por polarización se forma rápidamente cuando comienza la ósmosis inversa, pero desaparece cuando el gradiente de presión se suspende. Sin embargo, la capa de gel se forma más rápidamente y puede ser permanente.

### 2.3.3.1. Modelo de transferencia de materia.

Aplicando el esquema de la figura 2.15, una vez alcanzado el estado estacionario, puede establecerse un balance de materia en el que el sumatorio del flujo convectivo hacía la membrana ( $J_c$ ) y el flujo de retrodifusión ( $D \, dc/dx$ ) será igual al flujo de solutos que sale del sistema por la línea de permeado ( $J_{cp}$ ) (Mulder, 1991):

$$J_c + D \frac{dc}{dx} = J_{cp} \quad (2.24)$$

Operando la ecuación 2.24, obtenemos que:

$$-D \frac{dc}{dx} = J(c - c_p) \quad (2.25)$$

Integrando la ecuación 2.25 entre las siguientes condiciones límite:

$$x = 0 \rightarrow c = c_m$$

$$x = l \rightarrow c = c_b$$

$$\int_{c_m}^{c_b} \frac{dc}{(c - c_p)} = \int_0^l -\frac{Jdx}{D}$$

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{J \cdot l}{D}$$

$$J = J_p = k \cdot \ln \left( \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \right) \quad (2.26)$$



Mediante ecuación 2.26, puede estimarse el flujo de permeado ( $J$ ), en función de un coeficiente de transferencia de materia ( $k=D/l$ ) y las concentraciones de soluto en la capa límite ( $c_m$ ), en la corriente de alimentación-rechazo ( $c_b$ ) y en el permeado ( $c_p$ ) (Sablani et al., 2001).

Además, puede observarse que la permeación en las condiciones de contorno aplicadas, no depende de la presión de operación, ya que esta expresión se refiere a un sistema que sufre un proceso de concentración por polarización en estado estacionario. Como se ha mencionado, en estas condiciones el incremento de la presión transmembrana no se invierte en una mejora del flujo de permeado, sino en la compactación de la capa de gel, que por tanto dificulta la permeación.

La diferencia de la concentración de solutos entre la capa límite y en la corriente de alimentación-rechazo dependen de las propiedades físico-químicas de la alimentación. Debido a ello, para incrementar el flujo de permeado, se tendrá que aumentar el coeficiente de transferencia de materia ( $k$ ) o reducir el espesor de la capa límite.

#### **2.3.3.2. Efectos de la capa de polarización y de gel.**

Debido a la formación de esta capa, se incrementa la presión osmótica de la disolución de aporte en las inmediaciones de la membrana, con la consecuente disminución de la presión transmembrana. Esto provoca una reducción de la velocidad de permeación y de la selectividad de la membrana al paso de sales.

La capa de gel puede favorecer la formación de incrustaciones sobre la membrana, cuando la concentración de gel sea mayor al límite de solubilidad de determinados solutos presentes en la corriente de alimentación-rechazo.

Para minimizar los efectos de la capa de polarización y de gel sobre el funcionamiento de las unidades de ósmosis inversa, es conveniente limitar la concentración en la capa límite de tal manera que el factor de polarización no supere un valor de 1,15.

## 2.4. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS.

El agua que va a ser sometida a un proceso de desalación mediante ósmosis inversa contiene originalmente una serie de componentes orgánicos e inorgánicos que provocan el ensuciamiento de las membranas. Para que las unidades de ósmosis inversa tengan un funcionamiento correcto, la corriente de alimentación al sistema debe sufrir un pretratamiento adecuado en el que se eliminen las sustancias que puedan depositarse sobre las membranas o quedar atrapadas en el interior de los módulos.

Según la mayoría de los autores (Erguía, 1998), el ensuciamiento o *fouling* se define como la acumulación de depósitos bióticos y/o abióticos sobre una superficie de contacto con un fluido. Durante el proceso de ensuciamiento se produce inicialmente el bloqueo de los canales de paso del permeado, seguido del crecimiento posterior de una “torta” de suciedad sobre la superficie de la membrana. Esta torta se caracteriza por presentar una porosidad y resistencia propias al paso del fluido. Estos depósitos modifican las propiedades superficiales de la membrana, potenciando el fenómeno de polarización por concentración, ya que ralentiza la retrodifusión de iones y partículas hacia la corriente principal (Schwinge, 2001).

La acumulación de una capa de *fouling* sobre la superficie de la membrana también puede provocar aumentos localizados de la pérdida de carga, dando lugar a un reparto irregular de los flujos sobre la superficie activa de la membrana. Esto provoca el funcionamiento a elevadas conversiones en determinadas zonas, acelerando la polarización por concentración y el ensuciamiento a escala local.

El ensuciamiento de la membrana puede ser de naturaleza reversible o irreversible. Así pues, una membrana sucia puede someterse a un procedimiento de limpieza para tratar de recuperar sus propiedades originales, mediante la eliminación de los depósitos existentes. Esta limpieza será capaz de eliminar el ensuciamiento reversible, aunque habrá también una parte del *fouling* que está asociado irreversiblemente a la membrana, y por lo tanto se traducirá en una pérdida definitiva en la permeabilidad de ésta.

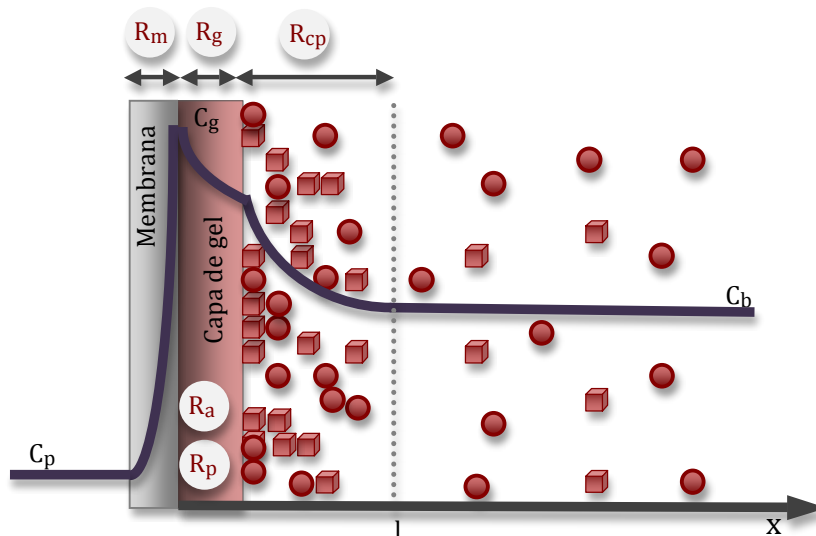
En la actualidad, el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa constituye una problemática relevante en el diseño y la gestión de las plantas desaladoras (Tran et al., 2007) , ya que se traduce en una importante pérdida de rendimiento del sistema (Sablani et al., 2001).

#### **2.4.1. Expresión matemática del ensuciamiento de las membranas.**

El flujo de permeado a través de la membrana se relaciona directamente con la presión efectiva ( $\Delta P - \pi$ ), y en forma inversa con la viscosidad de la solución ( $\mu$ ) y la resistencia total al paso del permeado ( $R$ ), mediante la expresión (Kulkarni et al., 1992):

$$J_p = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot R} \quad (2.27)$$

Donde ( $R$ ) esta compuesta por la resistencia de la membrana ( $R_m$ ) y la resistencia debido al ensuciamiento ( $R_c$ ), de la forma: ( $R_t = R_m + R_c$ ). A su vez,  $R_c$  tiene diferentes componentes, como puede observarse en la ecuación (2.15). En la siguiente figura se representan esquemáticamente las distribución del ensuciamiento en las inmediaciones de la membrana y las diferentes resistencias al paso del flujo a través de la membrana.



$R_m$ : Resistencia de la membrana.  $R_a$ : Resistencia por adsorción de solutos a la membrana.

$R_{cp}$ : Resistencia de polarización de la concentración.  $R_g$ : Resistencia de la capa de gel.

$R_p$ : Resistencia por bloqueo de canales de paso del permeado.

*Figura 2.17. Distribución del ensuciamiento en las inmediaciones de la membrana y diferentes resistencias al flujo de permeado.*

## 2.4.2. Mecanismos de ensuciamiento de las membranas.

---

La formación de la capa de *fouling* es un proceso gradual, en el cual se conjugan fenómenos de polarización por concentración, adsorción y precipitación de solutos. A continuación se describen las diferentes etapas del proceso de deposición de materiales sobre la membrana:

### **Etapas 1**

**Transporte de solutos desde la fase líquida a la superficie de la membrana.** En condiciones de flujo tangencial (crossflow), se instaura un equilibrio entre el flujo convectivo de materia hacia la membrana ( $J_c$ ) y la retrodifusión de solutos desde la interfase membrana-fluido hacia la fase líquida ( $-D \frac{dc}{dx}$ ). En la capa de fluido más cercana a la membrana habrá una concentración máxima de iones y macromoléculas, debido a la permeación preferencial del disolvente. El efecto neto es que se genera una delgada capa límite de solutos en las inmediaciones de la membrana (polarización por concentración).

### **Etapas 2**

**Adsorción de solutos en la superficie y canales de paso de la membrana.** El establecimiento de la capa límite potencia la adsorción de solutos, en función de la afinidad química entre el polímero constituyente de la membrana y los iones y partículas presentes en el seno de la disolución.

La retención de iones y partículas por adsorción a la membrana, provoca una resistencia adicional al paso del permeado, de manera que el flujo de permeado solamente puede mantenerse mediante el aumento de la presión transmembrana. Sin embargo, al aumentarse la presión también se incrementará el espesor de la capa límite, con lo que aumenta de nuevo la adsorción de iones, fomentando un proceso de ensuciamiento progresivo.

### **Etapas 3**

**Proceso de gelificación y precipitación de solutos.** Cuando en la capa límite se alcanza una concentración máxima de solutos, debido a los procesos anteriores, se produce la gelificación, precipitación y compactación de los macrosolutos sobre la superficie de la membrana, creando una capa de gel de tipo permanente que se traduce en una gran resistencia al paso de disolvente y por tanto a una importante disminución del rendimiento de la unidad de ósmosis inversa.

### **2.4.3. Principales tipos de ensuciamiento de las membranas.**

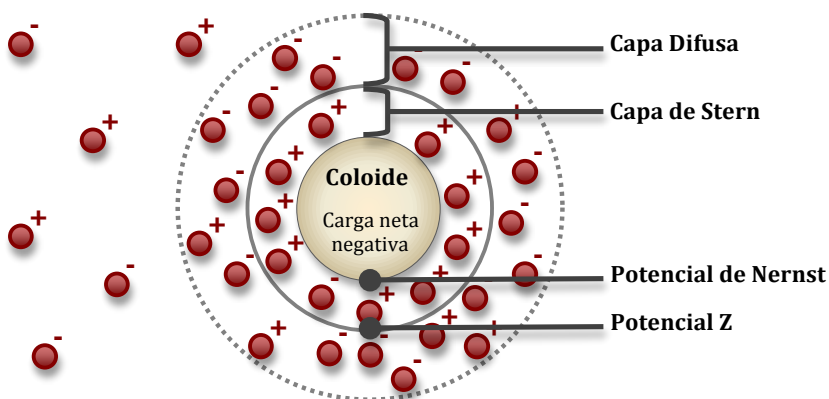
---

#### **2.4.3.1. Ensuciamiento coloidal.**

La deposición superficial de coloides constituye uno de los principales causantes del ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa (Zhu and Elimelech, 1997).

El material coloidal esta compuesto por partículas de un tamaño intermedio entre el material disuelto y el particulado (0,01-10  $\mu\text{m}$ ) que adquieren carga eléctrica superficial cuando son suspendidas en un medio polar como el agua. Estas propiedades de tamaño y carga lo hacen muy difícil de eliminar mediante los pretratamientos existentes en la mayoría de las plantas desaladoras, con lo que frecuentemente es capaz de llegar a los módulos de ósmosis inversa, causando el ensuciamiento de las membranas.

Según la teoría de la Doble Capa Eléctrica (TDCE), el campo eléctrico producido por la carga superficial del coloide (cargas primarias) atrae a los iones de signo opuesto (contraiones) que se encuentran en las inmediaciones, formando una fina capa compacta adyacente a la superficie de la partícula coloidal o capa ligada. Ésta se rodea a su vez de una segunda capa de mayor radio y carga neta de signo contrario a la anterior, denominada capa difusa. La carga superficial y la de los contraiones que se distribuyen a su alrededor, manteniendo la electroneutralidad del sistema, forman la llamada doble capa eléctrica (DCE), representada en la figura 2.18.



---

*Figura 2.18. Teoría de la Doble Capa Eléctrica en partículas coloidales.*

---

El potencial eléctrico existente en la superficie de la partícula coloidal se denomina *potencial de Nernst*, mientras que el potencial existente en la superficie de contacto entre las capas de Stern y difusa es el *potencial zeta*. El potencial zeta es del orden de -50 a -100 mV y es responsable del comportamiento electrocinético de los coloides.

El hecho de que los coloides dispersos en una disolución tengan una determinada carga superficial neta, produce la repulsión entre las partículas del mismo signo evitando su precipitación sobre la membrana. Por lo tanto, el ensuciamiento de las membranas por deposición de coloides se producirá cuando estas partículas pierdan su carga eléctrica (coagulación) y comience su aglomeración para formar entidades mayores que aceleren su precipitación (floculación).

Otra teoría que explica la dispersión y aglomeración de partículas coloidales es la Teoría DLVO, que adquiere su nombre de sus creadores (Derjaguin y Landau, 1941; Verwey y Overbeek, 1948) y describe la estabilidad de los coloides en base a la interacción de dos fuerzas opuestas que actúan sobre las partículas presentes en la disolución. Estas dos fuerzas son la *dispersión electrostática* y las *fuerzas de Van der Waals*. Así pues, el efecto resultante de la interacción de estas dos fuerzas determinará si las partículas mantienen su estado estable de dispersión o si terminarán sufriendo un proceso de coagulación-floculación.

Cuando la densidad de carga superficial de las partículas coloidales es lo suficientemente baja o cuando el contenido electrolítico de la solución es elevado, las fuerzas de Van der Waals logran imponerse a las fuerzas de dispersión y el resultado es la floculación final de los coloides. Sin embargo, cuando la carga superficial de los coloides es alta, se favorece la dispersión electrostática y la disolución coloidal permanece estable. De esta manera, al aumentar el potencial zeta de las partículas se logra un estado de dispersión más estable.

Durante el ensuciamiento de la membrana, los coloides se acumulan en la interfase membrana-fluido por efecto de la polarización por concentración, favoreciendo así su floculación. Esta acumulación de material coloidal se traduce en la formación de una "torta" (*cake layer*) que origina una notable resistencia hidráulica al paso del fluido, reduciendo así el flujo de permeado (Zhu and Elimelech, 1997).

Ejemplos de coloides muy comunes en todo tipo de aguas son: arcillas minerales, coloides de sílice, óxidos de hierro, aluminio y manganeso, coloides orgánicos, precipitados de carbonato cálcico, etc. (Zhu and Elimelech, 1997).

#### **2.4.3.2. Bioensuciamiento.**

Los desarrollos biológicos forman una biopelícula sobre las membranas debido a la acumulación y/o crecimiento de bacterias, hongos, diatomeas, algas y en ocasiones, otros microorganismos mas complejos. Como consecuencia de este tipo de ensuciamiento se produce un aumento de la pérdida de carga del sistema y una reducción de la selectividad de la membrana y del flujo de permeado (Gare, 2002).

El bioensuciamiento y su control constituye un gran problema de operación en muchas plantas de ósmosis inversa, particularmente en regiones tropicales y subtropicales. Este tipo de ensuciamiento de las membranas se produce a pesar del empleo de sistemas de pretratamiento y requiere del uso de costosos procedimientos de limpieza para asegurar unos niveles de producción adecuados. Además se provoca un ensuciamiento de tipo severo que en ocasiones es irreversible y exige en casos extremos, la sustitución de las membranas (Baker and Dudley, 1998).

La formación de la biopelícula obedece a mecanismos diferentes a los implicados en el ensuciamiento inorgánico. Inicialmente la adhesión del material biológico sobre la superficie de la membrana se debe a una serie de fuerzas que también están implicadas en los procesos de formación de incrustaciones inorgánicas. Éstas son las fuerzas de Van der Waals, de London e hidrofóbicas, fundamentalmente. Sin embargo, una vez que la biopelícula esta depositada sobre la membrana, entran en juego fenómenos de adsorción producidos por la gran cantidad de macromoléculas excretadas por los microorganismos (Wicken, 1985), lo que hace que el bioensuciamiento de lugar a situaciones de ensuciamiento irreversibles.

Otro rasgo que distingue el bioensuciamiento de la deposición inorgánica, es que una vez establecidos los microorganismos sobre la superficie de la membrana, éstos pueden reproducirse rápidamente, colonizando cualquier superficie disponible en el interior de los módulos de membrana.

El crecimiento microbiano está regulado por la disponibilidad y difusión de los nutrientes, así como la eliminación de metabolitos tóxicos en el interior de la biopelícula. En el caso de la ósmosis inversa, prácticamente no existen factores limitantes del crecimiento microbiano debido al aporte continuo de nutrientes y a la capacidad de evacuación a través del el flujo tangencial, en el canal de alimentación-rechazo. Por lo tanto, el ensuciamiento biológico es más acusado cuando la solución de aporte contiene suficientes elementos nutritivos como para favorecer el rápido

desarrollo de los microorganismos instalados en el interior de los módulos (Fariñas, 1999).

En el caso de las bacterias, es destacable la gran capacidad de estos microorganismos para colonizar cualquier superficie, incluso en condiciones extremas de temperatura y pH. Por otra parte, las bacterias inmersas en la biopelícula son capaces de resistir mayores concentraciones de biocidas, que en estado disperso (Nichols, 1989).

Las microalgas son un componente muy abundante en el material particulado presente en las aguas costeras y estuáricas, que además experimenta crecimientos rápidos y puntuales de su población en determinadas condiciones ambientales. Así, los llamados “blooms” de algas pueden causar importantes efectos adversos en el funcionamiento de las desaladoras que utilizan sistemas de membranas (Zou et al., 2010). La gran densidad celular existente en estos episodios de rápido crecimiento poblacional y la liberación masiva de sustancias orgánicas, explican la relevancia de los “blooms” algales en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa.

Además, el establecimiento de biopelículas microbianas sobre la superficie de la membrana favorece la aceleración de otros procesos de ensuciamiento, como la incrustación de sales y la deposición de coloides. Esto se debe al efecto de la biopelícula sobre la concentración por polarización. Así pues, la capa microbiana reduce la velocidad del flujo y el nivel de turbulencias en las inmediaciones de la membrana, provocando una mayor acumulación de iones y partículas y por tanto, potenciando la deposición de sales y de material coloidal.

Para controlar el bioensuciamiento, pueden utilizarse biocidas en el pretratamiento de las aguas destinadas a la ósmosis inversa. Sin embargo, aunque el aporte de biocidas permite controlar las poblaciones microbianas en unos límites aceptables, puede también presentar efectos adversos. Así pues, los microorganismos que se ven afectados por un estrés continuado debido a la presencia de biocidas en el medio pueden reaccionar excretando grandes cantidades de polisacáridos extracelulares (EPS) para minimizar los efectos deletéreos que el biocida tiene sobre las células. Estos EPS tienen una gran capacidad de ensuciamiento orgánico de las membranas (Baker and Dudley, 1998). Estos EPS tienen una gran capacidad de ensuciamiento. Además, como la mayor parte de los biocidas son agentes oxidantes, han de ser eliminados previamente a su entrada a las membranas de poliamida aromática, ya



que éstas son muy sensibles a la oxidación, de manera que no existirá control al crecimiento microbiano en el interior de los módulos.

#### **2.4.3.3. Ensuciamiento por incrustaciones salinas.**

La formación de incrustaciones sobre la superficie de las membranas se produce por la superación de los límites de solubilidad de las sales presentes en la corriente de alimentación-rechazo. Esta situación se favorecerá si el agua de alimentación es muy rica en sales disueltas susceptibles de precipitar y cuando existan condiciones de funcionamiento y operación en el sistema, que favorezcan la acumulación de iones dentro de los módulos de membrana.

Las sales minerales que mas comúnmente están implicadas en procesos de incrustación salina son el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y el sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ), aunque también revisten una cierta importancia otros compuestos como el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), el sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ) o la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) (Fariñas, 1999). Además, es común la precipitación de óxidos metálicos entre los que puede destacarse el hierro, el manganeso y el aluminio.

El riesgo de precipitación de una sal determinada puede estimarse teniendo en cuenta su concentración en la solución de aporte, su límite de solubilidad y el porcentaje de recuperación con el que trabaja la planta desaladora (Sucial and Soriano, 2001).

Iones importantes desde el punto de vista del ensuciamiento de las membranas son el  $\text{Ca}^{2+}$ , el  $\text{CO}_3^{2-}$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$  (Ghafour, 2003). Éstos presentan concentraciones medias en el agua de mar de 10,3 mM, 2,3 mM y 28,2 mM respectivamente (Millero, 2006), con lo que pueden alcanzarse sus límites de solubilidad en determinadas condiciones de operación, y por tanto, favorecer la formación de precipitados de naturaleza inorgánica (Hamrouni and Dhahbi, 2001).

Por otro lado, hay que tener en cuenta que las condiciones hidrodinámicas del fluido en las inmediaciones de la membrana, durante el proceso de la ósmosis inversa, favorecen la precipitación de sales.

Durante el proceso de desalación, la corriente de rechazo fluye tangencialmente a la membrana, estableciéndose un perfil de velocidad en la región mas próxima a la misma. En este perfil existe una estrecha zona adyacente a la interfase membrana-

fluido, donde la velocidad tangencial se ralentiza considerablemente debido a la fricción entre el fluido en movimiento y la superficie de contacto. Simultáneamente, el flujo de permeado incide perpendicularmente, acumulando tanto los solutos como el material particulado, que no permean, sobre la membrana.

Como consecuencia de la acumulación de iones y partículas, se produce el fenómeno de concentración por polarización y la formación de la capa de gel que, como ya ha descrito con anterioridad, potencian la precipitación de aquellas sales disueltas que se encuentran en una mayor concentración y tienen un menor límite de solubilidad.

A continuación se comentan brevemente los principales compuestos responsables de la formación de incrustaciones salinas en la desalación mediante ósmosis inversa:

#### **A) Carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ )**

Esta es una de las principales sales a considerar, debido a su potencial para producir incrustaciones sobre las membranas de ósmosis inversa, tanto si la corriente de alimentación es agua marina, como si se trabaja con aguas salobres.

Los cristales de carbonato cálcico se originan muy rápidamente debido a la elevada cinética de precipitación de este compuesto (del Vigo et al., 2006).

Las incrustaciones de carbonato cálcico presentan como efectos inmediatos una brusca disminución del caudal, aumento de la salinidad del permeado y pérdida de carga del sistema. Estos efectos son más acusados en las membranas situadas en las últimas posiciones de los contenedores de membranas, siendo este hecho común a cualquier tipo de incrustación.

Tradicionalmente, para su control se han utilizado diferentes ácidos, aunque en la actualidad es frecuente el uso de antiincrustantes. Si bien el efecto conjunto de ácidos y antiincrustantes disolverá los cristales de carbonato calcio e impedirá su desarrollo, en ocasiones la poliamida aromática experimenta un deterioro irreversible en su capacidad de retención de sales.

**B) Sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ )**

Estas incrustaciones son comunes en instalaciones de ósmosis inversa, sobre todo en desaladoras o cuando se trabaja a altas tasas de conversión. Sus efectos son similares a las del carbonato cálcico, aunque son más complicadas de eliminar. La redisolución de incrustaciones de sulfato cálcico no puede realizarse mediante el empleo de ácidos fuertes ya que el pH necesario es muy inferior al límite establecido por los fabricantes de membranas. En este caso, es efectivo el uso de agentes quelantes que formen complejos con el calcio (del Vigo et al., 2006). Los precipitados de sulfato cálcico también pueden asociarse a un deterioro irreversible de la poliamida aromática.

**C) Sulfato de Bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y Estroncio ( $\text{SrSO}_4$ )**

El bario y el estroncio son elementos comunes en aguas marinas y de proceso. Aunque sus concentraciones son muy bajas, pequeñas cantidades de estos elementos son suficientes para la formación de incrustaciones de sulfato de bario y de sulfato de estroncio.

Estos dos tipos de sales suelen encontrarse conjuntamente sobre las membranas de ósmosis inversa. Sus efectos son muy similares a la oxidación, originando un brusco empeoramiento de la calidad del permeado, especialmente en las últimas membranas de cada contenedor. En la mayoría de los casos no originan depósitos identificables visualmente y únicamente pueden identificarse mediante microscopía electrónica (SEM). Para su eliminación pueden utilizarse agentes quelantes específicos para el bario y el estroncio.

**D) Sílice ( $\text{SiO}_2$ )**

La sílice es un elemento común tanto en aguas marinas como salobres. Es especialmente abundante en las aguas salobres de determinadas áreas de la geografía española, como son las Islas Canarias y la zona del levante. Las incrustaciones silíceas originan progresivamente una disminución tanto en el flujo de permeado, como en la calidad del mismo. La precipitación de silicatos está asociada normalmente a la presencia de hierro, aluminio,

magnesio y calcio, para formar aluminosilicatos. La aparición de estas incrustaciones también puede combinarse con precipitados de carbonato cálcico.

Su eliminación se realiza en medio alcalino, utilizando valores altos de pH y temperatura, para potenciar la acción de detergentes y agentes quelantes.

#### **E) Hierro**

La presencia de este compuesto puede tener varios orígenes: iónico, proveniente de restos de corrosión, coloidal y de exceso de coagulantes. El hierro proveniente de la corrosión debe de ser retenido en el pretratamiento, aunque su progresiva disolución implica un aumento de las concentraciones de hierro en la corriente de alimentación. No obstante, si el pretratamiento es deficiente, el hierro procedente de la corrosión llega a la membrana en forma particulada y puede originar la abrasión de la poliamida aromática, deteriorando irreversiblemente la membrana.

El hierro proveniente de la disolución o de excesos de coagulante (cloruros o sulfatos férricos) producen depósitos sobre la membrana. Sin embargo, solamente el hierro precipitado como silicato puede dañar irreversiblemente su capacidad de retención de sales.

Para la eliminación de estos compuestos, se utilizan disoluciones de ácidos débiles como el ácido cítrico, ya que la máxima solubilidad del hierro se produce a un pH de 4,1, y a la adición de agentes surfactantes.

#### **F) Aluminio**

El aluminio encontrado en las membranas procede de tres orígenes diferentes: iónico, coloidal (aluminosilicatos) y de exceso de coagulantes. Es muy común encontrar depósitos basados en el aluminio debido al uso de coagulantes y floculantes (sulfato de alúmina y policloruros de aluminio) en el pretratamiento. La eliminación de estos compuestos es muy complicada, ya que se requieren condiciones muy elevadas de pH y temperatura para favorecer la acción de detergentes. Debido a ello, las incrustaciones relacionadas con este elemento son a menudo irreversibles.

## **2.5. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS.**

En el ámbito de la desalación, la limpieza puede definirse como el proceso mediante el cual las membranas son liberadas de sustancias que no forman parte integral de ésta. El objetivo de la limpieza es obtener una estructura físicamente limpia (que ofrezca unos niveles de flujo y separación adecuados), químicamente limpia (libre de residuos que puedan contaminar el producto) y biológicamente limpia (donde se haya alcanzado una reducción suficiente de la carga microbiana) (D'Souza and Mawson, 2005).

La complejidad de eliminación de los depósitos de materia orgánica, coloides e incrustaciones salinas sobre la superficie de la membrana, obliga a contemplar protocolos periódicos de limpieza de las membranas, con el fin de recuperar las condiciones de funcionamiento originales.

Para alcanzar los objetivos de limpieza, los protocolos de limpieza química deben usar a menudo productos químicos agresivos, bajo condiciones que ponen a prueba la tolerancia de la membrana ante condiciones límite de pH y temperatura. La importancia de la limpieza como procedimiento de recuperación de la operatividad de las membranas, hace necesario optimizar los protocolos de lavado, tanto desde el punto de vista de la composición química de las soluciones limpiadoras, como de las condiciones de operación durante la limpieza y los tiempos de aplicación de la misma. Mediante la optimización de los protocolos de limpieza se persigue minimizar los efectos adversos de los propios agentes limpiadores sobre la vida de la membrana, disminuir los costos de agentes químicos, los volúmenes de las soluciones de limpieza y las interrupciones en el funcionamiento de la planta (Daufin et al., 1991).

La realización de protocolos de limpieza inadecuados acarrea un incremento de los costos del proceso de la desalación, debido fundamentalmente a las siguientes causas:

- Un protocolo de limpieza muy agresivo conlleva un deterioro irreversible de la membrana y por lo tanto, reduce la vida media, acelerando la necesidad de sustitución de membranas.
- Un protocolo de limpieza poco efectivo incrementa la frecuencia de los lavados, el consumo energético y la mano de obra, además de disminuir la productividad de la planta por parada de las líneas de producción.

La aplicación de los protocolos de limpieza deben realizarse periódicamente, y en todo caso cuando se den las siguientes circunstancias (Sucial and Soriano, 2001).

1. Cuando para condiciones constantes de la alimentación se observe un significativo aumento de la conductividad del permeado.
2. Cuando a temperatura constante del flujo alimentado sea necesario aumentar un 8% o más la presión de operación, para mantener los niveles de producción de permeado.
3. Cuando a caudal y temperatura constantes de la alimentación, la presión diferencial suba más del 25%.
4. Después de seis meses de operación en condiciones normales del agua alimentada o después de tres meses si las condiciones fueran anormalmente adversas.

### **2.5.1. Agentes de limpieza**

---

La limpieza es una reacción heterogénea entre la solución de limpieza y la capa de contaminantes depositada sobre la membrana. Para lograr una limpieza efectiva, los agentes limpiadores deber tener las siguientes características (D'Souza and Mawson, 2005):

- Una concentración del compuesto activo óptima, con buenas características de solubilidad y enjuague.
- Desprender y disolver el material de colmatación y mantenerlo en suspensión para evitar la redeposición de material sobre las superficies ya limpias.
- Un bajo o moderado nivel de espuma.
- Buena compatibilidad con las membranas y los demás componentes del sistemas.
- Promover la desinfección de las superficies húmedas.

Aunque muchos agentes de limpieza se pueden usar individualmente, lo más común a nivel industrial es la utilización de mezclas de diferentes agentes químicos en forma de formulaciones de limpieza, que son diseñadas para cumplir determinados requisitos de remoción de contaminantes específicos, manteniendo un buen balance entre la acción limpiadora, el efecto sobre las membranas, el costo y la conveniencia para ser utilizados en el ambiente de una planta industrial. Las formulaciones de limpieza consisten en una mezcla de álcalis o ácidos, fosfatos, secuestrantes y surfactantes. En la tabla 2.12 se presentan las principales formulaciones para la limpieza de membranas (Fariñas, 1999).

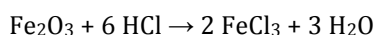
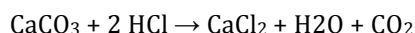
*Tabla 2.12. Formulaciones para la limpieza de membranas de PA (Fariñas, 1999).*

Formulación química	Tipos de ensuciamiento				
	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Coloides inorgánicos	Desarrollos biológicos	Sílice
Ácido clorhídrico - pH 2	X		X		
Ácido forfórico - 0,5 %	X	X			
Ácido sulfámico - 0,2%	X	X			
Ácido cítrico - 2% Hidróxido de amonio - pH 4	X	X	X		
Ácido cítrico - 2% EDTA - 2% Hidróxido de amonio - pH 4		X	X		
EDTA - 1% Hidróxido sódico pH 12		X		X	X
Hidróxido sódico pH 11-12			X		X
Ácido cítrico 2,4 % Bifluoruro amónico 2,4 %	X		X		X
Fosfato trisódico 1% Trifosfato sódico 1% EDTA 1%				X	
Dodecil sulfato sódico - 0,5 % Hidróxido sódico hasta pH 12		X	X		X
EDTA - 0,1 % Hidróxido sódico hasta pH 12				X	X
Hexametáfosfato sódico - 1%			X		
Perborato sódico - 0,3 % Dodecil sulfato sódico 0,2 % - pH 10			X	X	X
Trifosfato sódico - 2 % Dodecil sulfato sódico 0,2 % - pH 10			X		X
Bisulfito sódico - 0,1 %				X	
Formaldehído - 0,1 %				X	

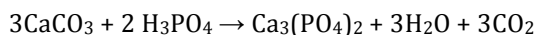
### **2.5.1.1. Ácidos empleados en la limpieza de membranas.**

Los ácidos son utilizados principalmente para disolver precipitados de sales inorgánicas o películas de óxidos metálicos. Además contribuyen a la hidrolización de proteínas y polisacáridos. A continuación se describen brevemente los agentes limpiadores ácidos más comunes en la limpieza de membranas de ósmosis inversa.

- **Ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):** son los ácidos más baratos y sencillos de aplicar, aunque poseen el inconveniente de que algunos módulos de membranas y aceros inoxidables utilizados pueden sufrir daños a altas concentraciones. Son útiles cuando se pretende la eliminación de depósitos de carbonato cálcico, coloides inorgánicos y/o óxidos metálicos. Algunas reacciones de disolución que tienen lugar son las siguientes:



- **Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>):** Es un oxidante extremadamente fuerte y puede causar también nitración de algunos compuestos orgánicos, haciéndolo particularmente atractivo para la eliminación de compuestos orgánicos y biopelículas. Sin embargo, puede ser corrosivo para algunas membranas y módulos. De hecho, las membranas de poliamida aromática no soportan los oxidantes, por lo que es inviable su utilización con este tipo de membranas.
- **Ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):** Es mucho menos corrosivo que el HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o que el HNO<sub>3</sub>, y además es un agente quelatante muy fuerte lo que incrementa la efectividad de eliminación de algunos cationes metálicos. Es útil para la eliminación de depósitos de carbonato cálcico, sulfato cálcico y óxidos metálicos. La reacción de disolución del carbonato cálcico que tiene lugar en presencia de este ácido, es la siguiente:



Sin embargo, la sal formada (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) no es tan soluble como el CaCl<sub>2</sub> que se forma cuando se utiliza HCl en el lavado.



El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es también un efectivo tampón, proporcionando un mayor control del pH durante el proceso de lavado. El principal inconveniente del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es su relativo alto coste frente a otros ácidos.

- **Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ):** Es mucho menos agresivo que el HCl o que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , produciendo muchos menos daños tanto a las membranas como a los módulos. Es un ácido orgánico particularmente efectivo en la eliminación de precipitados de calcio debido a su alta capacidad quelatante, pero en cambio posee una limitada capacidad de eliminación de los óxidos metálicos como consecuencia de que forma compuestos de limitada solubilidad con los metales (Ej.: con el Fe). Esto último puede ser corregido mediante la adición de  $\text{NH}_4(\text{OH})$  a la solución de limpieza, dando lugar a la formación de una sal nitrato amónica ferrosa mucho más soluble (Amjad et al,1993).

#### **2.5.1.2. Bases empleadas en la limpieza de membranas.**

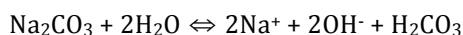
Son agentes de limpieza efectivos para la eliminación de materia orgánica ya que hidrolizan y a la vez solubilizan compuestos orgánicos. Su capacidad para donar electrones y aportar iones hidróxido provocan una rápida hidrólisis de proteínas y polisacáridos, y la saponificación de aceites y grasas generando micelas de jabón solubles en agua.

Las bases incrementan la carga negativa de las sustancias húmicas, debido a la disociación de grupos fenólicos. Esto aumenta la solubilidad de sustancias húmicas, entre las que se encuentran partículas coloidales de naturaleza silíceas, facilitando así su remoción de las membranas.

Adicionalmente, en un medio básico, las moléculas de materia orgánica tienden a adquirir una configuración lineal debido a la repulsión entre las cargas negativas de los distintos grupos funcionales. Este cambio en la configuración de las moléculas, desprende la capa de *fouling* depositado sobre la membrana y a la vez facilita la penetración de los agentes de lavado, mejorando la transferencia de masa e incrementando la eficacia de la limpieza (D'Souza and Mawson, 2005).

Existe un gran número de limpiadores alcalinos, incluyendo hidróxidos, carbonatos, silicatos y fosfatos.

- **Hidróxido sódico (NaOH):** Es el más simple de los limpiadores alcalinos, siendo muy efectivo como agente saponificante y el de mayor poder básico debido a que se disocia completamente. Sin embargo, posee muchas desventajas en su uso. En primer lugar, para proporcionar suficiente cantidad de base y neutralizar los componentes ácidos y saponificar las grasas y aceites depositadas, es necesario utilizar una disolución muy concentrada (alto pH), incrementándose las probabilidades de dañar el sistema de membranas.
- **Carbonato sódico (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):** Es el más barato de los limpiadores alcalinos. Una de las ventajas de este compuesto es la elevada reserva de álcalis generada por su disociación:



Mientras se produce la disociación de la sal, las concentración de OH<sup>-</sup> se incrementan hasta que la reacción alcanza el equilibrio. De esta manera, el pH inicial de una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permanece relativamente bajo, pero la cantidad de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que permanece sin disociar proporciona una reserva significativa de álcalis que se va consumiendo con el tiempo. El NaOH en cambio, es consumido en las reacciones de saponificación y de neutralización.

Al contrario que el NaOH, los carbonatos forman sales insolubles con el calcio, lo cual mejora la solubilidad de cualquier jabón debido a la retirada de los iones Ca<sup>2+</sup>, pero por contra puede también inducir a la formación de depósitos de CaCO<sub>3</sub> durante el proceso de limpieza. En general el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suele ser añadido a las soluciones de limpieza por constituir de una manera barata y efectiva a la regulación del pH.

- **Fosfatos (tripolifosfato sódico, hexametafosfato sódico, fosfato trisódico).** Suelen utilizarse como parte de las soluciones de limpieza debido a su capacidad para ablandar el agua mediante la formación de complejos solubles con los iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>.

Los fosfatos son muy efectivos en la dispersión de grandes partículas coloidales debido principalmente a la carga múltiple de los iones fosfato. Esta alta densidad de carga hacen a los iones fosfato muy efectivos para aumentar la fuerza iónica de la solución (lo cual incrementa la magnitud de las interacciones electrostáticas entre las partículas cargadas), proporcionando un fuerte efecto dispersivo que incrementa la solubilidad de las partículas coloidales.

Un aspecto negativo de los complejos de fosfato en la limpieza de membranas, es que al hidrolizarse dan lugar a fosfatos más simples, que pueden formar sales insolubles al reaccionar con iones metálicos divalentes. Existe además un inconveniente más desde el punto de vista medioambiental, y es que el vertido de limpiadores ricos en fosfatos puede provocar la eutrofización del medio receptor.

El uso de limpiadores con fosfatos está siendo de forma general abandonado en la mayoría de las aplicaciones.

- **Metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ):** Este compuesto genera ácido silícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) cuando se disuelve en agua, de acuerdo con la siguiente reacción:



Aunque el ácido silícico es esencialmente insoluble en agua, las partículas coloidales formadas permanecen en suspensión en la solución acuosa durante largos períodos de tiempo. Estos precipitados pueden ayudar a prevenir la redeposición de algunas sustancias, aunque también es posible la deposición durante el lavado de partículas de ácido silícico. Los silicatos son particularmente efectivos como secuestradores de iones  $\text{Mg}^{2+}$ , siendo menos efectivos frente a los iones  $\text{Ca}^{2+}$ .

- **Hipoclorito sódico ( $\text{NaClO}$ ):** Puede ser utilizado como agente alcalino de limpieza en combinación con otras bases. En disolución acuosa, el  $\text{NaClO}$  se encuentra parcialmente dissociado de acuerdo con el siguiente equilibrio:



Sin embargo, el hipoclorito no puede ser usado con membranas que sean susceptibles de degradarse frente a oxidantes. Así no es posible su utilización con membranas de poliamida aromática. Se ha comprobado que los daños sufridos por las membranas son mayores cuando el pH de la disolución es neutro o ácido, debido a que a esos pH la forma química predominante es el HClO (ácido hipocloroso o cloro libre) que es mucho más oxidante.

### **2.5.1.3. Agentes quelantes empleados en la limpieza de membranas.**

Los agentes quelantes o secuestrantes contienen dos o más átomos donadores de electrones que pueden formar enlaces de coordinación con elementos metálicos sencillos. La estructura formada por la unión del agente quelante y el metal se denomina complejo de quelación y posee forma de anillo o ciclo. Estos complejos son mucho más solubles en agua y por tanto, actúan como secuestrantes de cationes metálicos (Ej.:  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ). Esto reduce significativamente la formación de sales metálicas insolubles de los ácidos grasos (o jabones), permitiendo a los jabones ejercer su acción sobre los compuestos orgánicos insolubles durante todo el proceso de limpieza.

- **Sal disódica del ácido etilendiaminotetracético ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ).** El EDTA es el agente quelante orgánico más efectivo.
- **Citrato (ácido cítrico o citrato sódico).** El citrato es también un efectivo agente quelante, aunque las constantes de equilibrio para los complejos de citrato son varios órdenes de magnitud inferiores a las correspondientes a los complejos de EDTA (Howard and Wilson, 1993). El complejo de citrato férrico es altamente insoluble en agua, pudiendo dar lugar a problemas en muchas aplicaciones. El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) puede ser añadido a las soluciones de citrato para incrementar la solubilidad de los compuestos de hierro a través de la formación de complejos de citrato férrico amónico.
- **Tripolifosfato sódico ( $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  o TPPS).** Es probablemente el más común de los secuestrantes inorgánicos, aunque existen otros también muy efectivos (hexametafosfato sódico, tetrafosfato sódico). Los compuestos de

fosfato son más baratos que los de EDTA y citrato, aunque pueden hidrolizarse bajo determinadas condiciones hasta formar fosfatos simples, lo cual hace que tengan una limitada capacidad quelante.

- **Hexametáfosfato sódico.** Es también un efectivo dispersante de pequeñas partículas y coloides, por lo que es usado ampliamente en la eliminación de agentes ensuciantes de carácter orgánico. Sin embargo, posee el inconveniente, como el resto de compuestos fosfatados, de que es susceptible de provocar la eutrofización del medio receptor con los desechos del lavado.
- **Carboximetilcelulosa de sodio (CMC).** No es un verdadero agente quelante. Sin embargo, este polímero adsorbe de forma extremadamente fuerte muchos compuestos, tanto inorgánicos y orgánicos, actuando como un agente antideposición. El CMC es añadido frecuentemente a las formulaciones de limpieza para mejorar de forma global el proceso de lavado.
- **Otros:** Los silicatos y carbonatos poseen también una cierta capacidad secuestrante, siendo el silicato sódico especialmente efectivo para la retirada de iones  $Mg^{2+}$ .

#### **2.5.1.4. Tensioactivos empleados en la limpieza de membranas.**

Los agentes tensioactivos son compuestos anfifílicos, que presentan una parte hidrofílica (soluble en agua) y otra hidrofóbica (no soluble en agua). La parte hidrofóbica que normalmente es una larga cadena hidrocarbonada, se asocia rápidamente a otros compuestos hidrofóbicos presentes en el *fouling*, facilitando su remoción hacia la disolución limpiadora. De este modo los tensioactivos son efectivos en la retirada de aceites, grasas y otros compuestos orgánicos implicados en el ensuciamiento de la membrana.

Los tensioactivos están disponibles en una amplia variedad de estructuras químicas, pudiendo ser aniónicos, no-iónicos, catiónicos y anfóteros, en función de la carga neta que presenten sus grupos hidrófilos. La longitud relativa del grupo hidrófobo y los restos hidrofílicos determinan su capacidad de detergencia. Los dos primeros grupos son los más recomendados para usar en la limpieza de membranas.

Los tensioactivos aniónicos tienen carga negativa cuando se disocian en agua y son normalmente sólidos como sales de sodio, potasio o amonio. Los no-iónicos, como su nombre indica, no se ionizan en la solución. Tienden a formar poca espuma, son independientes del pH y fáciles de enjuagar tras el lavado, aunque generalmente presentan una menor efectividad que los aniónicos.

En general, los tensioactivos cumplen diversos papeles en la limpieza de membranas, dependiendo su función del tipo, concentración y ambiente fisicoquímico en el que se encuentran. Disueltos en agua pueden formar micelas con grasas, aceites y proteínas, eliminando este tipo de ensuciamiento mediante la solubilización y emulsificación de las mismas. Además, ayudan a eliminar sólidos y materiales suspendidos, estabilizan la espuma, alteran las propiedades de la interfase membrana-fluido y actúan como biocidas.

La naturaleza fisicoquímica de la biopelícula y las características de la solución de limpieza pueden influir en la efectividad del lavado. Por ejemplo, tensioactivos con una gran proporción de grupos hidrofóbicos son muy efectivos en la limpieza a altas temperaturas, debido a la relación de proporcionalidad entre la temperatura del medio y la solubilidad del tensioactivo.

Los tensioactivos aniónicos típicos incluyen como grupos funcionales carboxilatos, sulfonatos (LAS, SDS), sulfatos, y fosfatos. Los sulfonatos ( $-C-SO_3^-$ ) son estables a la oxidación e hidrólisis, y son moderadamente efectivos en presencia de iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Los sulfatos ( $-C-OSO_3^-$ ) son más hidrofílicos que los sulfonatos debido a que poseen más cantidad de oxígeno en sus estructuras. Sin embargo, son susceptibles de sufrir procesos de hidrólisis. Los alcoholes sulfatos son tensioactivos particularmente efectivos en condiciones de aguas muy duras. Los tensioactivos de fosfatos no son muy usados en las limpiezas debido a que sus sales de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  son bastante insolubles en agua. La mayoría de los tensioactivos aniónicos tienen el pH óptimo de trabajo en torno a 10,5, por lo que se suelen utilizar conjuntamente con una proporción adecuada de alguna base.

En el caso de los tensioactivos no-iónicos (con cabeza hidrofílica y tallo hidrofóbico), las interacciones con la membrana son dominadas por las reacciones hidrofílica/hidrofóbica. Si la membrana es hidrofóbica, el tallo hidrofóbico del tensioactivo se adherirá preferiblemente a su superficie y la cabeza hidrofílica se orientará hacia la fase acuosa. Esta situación modifica las propiedades superficiales de la membrana, resultando una membrana mas hidrofílica. Algunos tensioactivos

pueden también afectar las interacciones hidrofóbicas entre bacterias y membranas, por lo que tienen relevancia en la eliminación de biopelículas.

Los tensioactivos no iónicos típicos están compuestos por una larga cadena hidrofílica de grupos de polioxietileno ( $-O-CH_2-$ ) en combinación con una adecuada proporción de alcoholes, alquilfenilos u óxidos de polipropileno. Los tensioactivos no iónicos no se ven afectados por la presencia de cationes metálicos, por lo que son particularmente recomendados para aguas duras. Estos tensioactivos son estables tanto en condiciones ácidas como básicas, incluyendo normalmente en sus formulaciones a limpiadores que ayudan en la eliminación de los compuestos orgánicos. Sin embargo, estos tensioactivos son fácilmente degradados por agentes oxidantes, por lo que no es posible su utilización en conjunción con éstos.

Los tensioactivos catiónicos generalmente poseen carga positiva debido a los grupos amino. Pueden ser usados junto con limpiadores ácidos ya que comúnmente son insolubles en condiciones alcalinas. Los tensioactivos catiónicos pueden adsorberse fuertemente a la superficie de membranas cargadas negativamente, lo que en determinados casos supone una limitación al uso de estos compuestos.

#### **2.5.1.5. Biocidas empleados en la limpieza de membranas.**

La desinfección de las membranas es necesaria cuando se da alguno de las siguientes circunstancias (Carrasco, 2003):

- La planta estará fuera de servicio durante 5 días o más.
- La planta estará fuera de servicio durante un día o más, después de un tratamiento con una solución de limpieza orgánica como el ácido cítrico, o si el influente usual de la planta presenta un alto contenido orgánico.
- El agua producto y/o el rechazo están contaminados con microorganismos.
- Existan evidencias de que el *fouling* depositado sobre la membrana posee una alta componente biológica.

En la tabla 2.13 se reflejan los biocidas comúnmente utilizados en la limpieza de membranas de poliamida aromática (PA), así como el rango de concentraciones utilizado (Hassani, 2007).

*Tabla 2.13. Principales biocidas utilizados en la limpieza de membranas de PA.*

Agentes biocidas	Unidades	Concentración Empleada
Formaldehído	(g/L)	5-25
Glutaraldehído	(g/L)	5-25
Isotiazolona (Kathon®)	(g/L)	0,1-5
Bisulfito sódico	(mg/L)	10-100
Radiación U.V.	-	-
Yoduro (períodato)	(mg/L)	0,1-2
Ozono	(mg/L)	0,5-2
Acido peracético	(g/L)	0,1-2
Aminas cuaternarias	(g/L)	0,1-5
Benzoato sódico	(g/L)	0,1-5
EDTA	(g/L)	0,1-5
pH's extremos	-	2-12

#### **2.5.1.6. Agentes antiincrustantes.**

En el proceso de desalación mediante ósmosis inversa, la formación de incrustaciones salinas sobre la superficie de las membranas constituye un problema de operación que puede traducirse en reducciones severas del rendimiento y de la eficacia del sistema (Ghafour, 2003).

El potencial de formación de incrustaciones debe ser controlado mediante un tratamiento previo adecuado que minimice la precipitación de sales sobre la membrana. Esto implica habitualmente el uso de una serie de productos químicos genéricamente denominados antiincrustantes, que disminuyen la tasa de formación de cristales.



Los antiincrustantes utilizados en desalación deberán tener las siguientes características (Ghafour, 2003):

1. Compatibilidad probada con la membrana utilizada y garantía de que no induce directa o indirectamente fenómenos de ensuciamiento.
2. Estar aprobados por los organismos de protección del medio ambiente y de control de la calidad del agua potable.
3. Control efectivo de la cristalización de carbonato cálcico en condiciones de elevado índice de Langelier.
4. Control efectivo de la cristalización de sulfato cálcico, sulfato de bario, sulfato de estroncio y fluoruro de calcio.
5. Control efectivo de la cristalización de la sílice.
6. Buena tolerancia al aluminio, hierro y óxidos de manganeso.
7. Mantener limpia la superficie de la membrana por dispersión de partículas incrustantes.
8. Ser efectivo en un amplio rango de pH.
9. Mejorar el rendimiento y presentar una estabilidad alta en un amplio rango de temperaturas del agua de alimentación.
10. No presentar efectos adversos derivados de un uso continuo.
11. Es recomendable que incorpore en su formulación agentes de control del crecimiento biológico para proteger la membrana de la contaminación biológica.
12. Compatible con los coagulantes (polielectrolitos) comúnmente usados en el pretratamiento, asegurando que la combinación con éstos no se traduce en el ensuciamiento de la membrana.

13. Son preferibles las formulaciones líquidas para reducir el tiempo de mezclado.

14. Poseer una alta vida útil.

Los mecanismos de acción de los antiincrustantes son variados. Actúan como inhibidores, afectando a la velocidad de crecimiento cristalino o modificando el tamaño y forma de los cristales.

Los primeros productos químicos utilizados como inhibidores de las incrustaciones de carbonato cálcico y sulfato cálcico fueron los polifosfato potásico y hexametáfosfato sódico. Así pues, han sido fosfatoderivados muy utilizados el polihexametáfosfato de Calgon Co., el polifosfato de cadena lineal Aqua.Mag de Kjell Co. y el polifosfonato Dequest 2060 de Monsanto Co.

Los actuales inhibidores proporcionan una alta capacidad para prevenir la formación de incrustaciones que es dependiente de varios parámetros, entre ellos su formulación química y concentración. Se están utilizando organofosforados como el fosfobutano tricarboxilato, hexametilén diamino tetrametilén fosfatos, amino trimetilén fosfonatos, hidroxí etilén difosfonatos; además de polímeros sintéticos como los poliacrilatos, polimaleatos, poliamino poliéster metilfosfonatos, que están mostrando un buen control de las incrustaciones tanto de carbonatos como de sulfatos (Sucial and Soriano, 2001).

Específicamente, los poliacrilatos también proporcionan un cierto control de los iones metálicos, tienen propiedades dispersantes y son térmica e hidrolíticamente estables (Amjad and Jeff, 1995).

Los antiincrustantes son frecuentemente implementados con diferentes biocidas para preservar y proteger la membrana de crecimientos biológicos, ya que el inhibidor por sí mismo no realiza esta función, así como con tensioactivos y dispersantes, lo que ayudan a reducir los sólidos en suspensión y el ensuciamiento coloidal, evitando la aglomeración de estas partículas.

En la siguiente tabla se muestran algunos antiincrustantes comerciales utilizados para controlar el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa.

*Tabla 2.14. Especificaciones de antiincrustantes comerciales utilizados en desalación mediante osmosis inversa.*

<b>Nombre</b>	<b>Formulación</b>	<b>Función inhibidora</b>	<b>Empresa</b>
<b>Tripol 8010</b>	Ácido acrílico	Ca, Ba, Sr, carbonatos y sulfatos	Trisep Co.
<b>Tripol 8510</b>	Copolímero del ácido acrílico y fosfatos orgánicos	Sulfatos	Trisep Co.
<b>No. 340</b>	Fosfonato y etilen glicol	Inhibidor de incrustaciones	Nu-Calgon Wholesalers, Inc
<b>GC-1041</b>	Ester fosfato aniónico	Carbonato y sulfato	Green Country Chem
<b>BPS 319</b>	Mezcla de ácidos fosfóricos	inhibidor	Buckman Laboratories
<b>Aquatreat AR900A</b>	Ácido poliacrílico	Carbonato y sulfato de calcio	Alco Chemical
<b>Aquatreat AR-980</b>	Copolímero del ácido policarboxílico	Antiincrustante para condiciones extremas	Alco Chemical
<b>NKC-910</b>	Fosfonato	Incrustaciones y corrosión	Taiwan K.K. Corp
<b>NKC-920</b>	Sulfonatos, carboxilatos y grupos no iónicos	Antiincrustante y dispersante	Taiwan K.K. Corp
<b>Osmoprot S-36</b>	Compuesto del ácido polimaleico	Inhibidor de sales alcalinas	P.A.S. del Agua
<b>Pasilit Al-102</b>	Ácido fosfinocarboxílico	Inhibidor de sales alcalinas	P.A.S. del Agua
<b>Dytek® EP</b>	1,3-Pentanodiamina	Ca y corrosión	Dupont
<b>PAR/6001-G</b>	Poliacrilatos	Antiincrustante, estabilizante y corrosión	Hispaquímica S.L.
<b>Cilit-K-187</b>	Derivados de fósforo	Antiincrustante para sales de Ca y Mg	Cadipes
<b>Cilit-3100</b>	Polímero orgánico	Antiincrustante y dispersante de Ca y Mg	Cadipes
<b>Cilit-3200</b>	Polímeros orgánicos y fosfonatos	Antiincrustante para sales de Ca y Si	Cadipes
<b>Perma Treat 191</b>	Fosfonato	Antiincrustante e inhibidor	Permacare España
<b>RPI-3000A</b>	Organofosfato neutralizado con ácido poliacrílico.	Antiincrustante	Ropur Ag.

*Fuente: Elaboración propia a partir de estudio de Sucial y Soriano (2001).*

### 2.5.2. Mecanismos de limpieza química de membranas.

La optimización de los protocolos de limpieza de membranas requiere el entendimiento de las complejas interacciones entre los constituyentes de la corriente de alimentación y las membranas. Además, es importante conocer cómo las condiciones de operación afectan a la limpieza y al subsiguiente funcionamiento de las membranas.

Los procesos de limpieza deben remover los depósitos de *fouling* y restaurar las propiedades de flujo y selectividad de la membrana. En la práctica, la limpieza se consigue mediante una gran variedad de interacciones químicas y físicas entre las soluciones de lavado y los sólidos existentes sobre la superficie de la membrana. Los elementos clave de una estrategia de limpieza son el tipo y la concentración de los agentes limpiadores, el orden y la duración de las etapas de limpieza y los parámetros de operación del sistema durante el proceso (D'Souza and Mawson, 2005).

Inicialmente los protocolos de limpieza se desarrollaron en función de pruebas de ensayo y error en las propias instalaciones de la planta. Aunque los principios básicos del proceso de limpieza habían sido identificados, inicialmente los estudios realizados sobre procesos de limpieza no eran cuantitativos y normalmente se reducían a comparar la efectividad de diferentes protocolos de limpieza (Blanpain-Avet et al., 2004).

En la actualidad la eficiencia de la limpieza se explica mediante una serie de modelos que describen el comportamiento de los sistemas de membranas que sufre una limpieza química. La mayoría de ellos están basados en el descenso de la resistencia al paso del fluido durante el lavado y en parámetros como la eficiencia de la limpieza.

La eficiencia de la limpieza representa la parte relativa del ensuciamiento que se ha removido como consecuencia del proceso de limpieza. Diversos autores han propuesto métodos para evaluar la eficiencia de la limpieza ( $E_l$ ) con diferentes criterios para definir cuando una membrana está hidráulicamente limpia. En primer lugar, la eficiencia puede definirse mediante la comparación entre la resistencia hidráulica de la membrana después de un proceso de limpieza ( $R_{wc}$ ) y la resistencia hidráulica intrínseca de la membrana ( $R_m$ ). Si el valor de esta relación es menor de 0,067 se considera que la membrana está limpia (Argüello et al., 2003).

$$E_t = \frac{R_{wc} - R_m}{R_m} \cdot 100 \quad (2.28)$$

La diferencia entre la resistencia de la membrana después de la limpieza ( $R_{wc}$ ) y la resistencia de la membrana limpia ( $R_m$ ) se define como la resistencia residual ( $R_{rs}$ ):

$$R_{rs} = R_{wc} - R_m \quad (2.29)$$

Como la eficacia de la limpieza depende del grado de ensuciamiento de la membrana al inicio del lavado, es conveniente evaluar la relación entre la resistencia hidráulica removida durante la limpieza ( $R_f - R_{wc}$ ) y la resistencia hidráulica removida si la membrana se limpiara completamente ( $R_f - R_{wci}$ ).  $R_{wci}$  es la resistencia hidráulica de la membrana sucia, justo antes del inicio del lavado. En el caso de usarse una membrana nueva,  $R_{wci} = R_m$ .

$$E_l = \frac{R_f - R_{wc}}{R_f - R_{wci}} \cdot 100 \quad (2.30)$$

Donde:

$E_l$ : Eficiencia de la limpieza.

$R_f$ : Resistencia total de la membrana.

$R_{wc}$ : Resistencia de la membrana tras la limpieza.

$R_{wci}$ : Resistencia de la membrana en el momento anterior a la limpieza.

Otra alternativa para evaluar la eficiencia de la limpieza es calcular el porcentaje de recuperación del flujo (RF) (Blanpain-Avet et al., 2004):

$$FR = \frac{R_m}{R_{wc}} \cdot 100 \quad (2.31)$$

### 2.5.3. Autopsia de las membranas.

El objetivo de la autopsia es averiguar las causas precisas que han originado el ensuciamiento de la membrana y la manera de evitarlo, profundizando en los mejores productos y condiciones para la limpieza y desinfección de la instalación, mediante el estudio detallado de las membranas sucias y de los parámetros de operación de la planta (Del Vigo and Annunziata, 2001).

La autopsia constituye una prueba destructiva que ha de realizarse a un fragmento de membrana afectado por el tipo de ensuciamiento que se desea estudiar. Por ello, si el ensuciamiento es preeminentemente orgánico, se seleccionará para la autopsia la primera membrana de la primera etapa, mientras que en el caso de incrustaciones minerales, la membrana escogida será la última de la etapa final.

La realización de autopsias permite la adaptación de las limpiezas químicas para atender al lavado en unas condiciones de ensuciamiento específico o cambiante, ajustando el protocolo de limpieza al tipo de suciedad existente en cada momento. Para lograr esto se ha de realizar una serie de análisis y experimentos a la membrana sucia, siguiendo el esquema descrito en la figura 2.18.



Figura 2.18. Procedimiento para la realización de la autopsia.

### **A) Inspección externa de la membrana.**

Inicialmente se comprueba la integridad física de la carcasa, así como la del tubo colector de permeado y el anillo de entrada. También debe observarse la posible presencia de efecto telescopio, debido a diferenciales de presión excesivos. Una inspección de la suciedad en la entrada y salida de la membrana ofrece información útil sobre la eficacia del pretratamiento. En casos de ensuciamiento masivo se detectan incrustaciones o materia orgánica en los elementos exteriores de la membrana.

### **B) Inspección interna de la membrana.**

Tras el corte de la carcasa y desenrollado de la membrana, se analiza exhaustivamente la integridad de las hojas y del soporte, así como de las líneas de pegamento.

El depósito será mas abundante en las inmediaciones de la entrada de la alimentación, cuando el factor principal de ensuciamiento sea la formación de biopelículas. Sin embargo, en condiciones de alta incrustación salina, la acumulación se da principalmente al final de los módulos. Ensuciamientos por material coloidal y biológico tienden a distribuirse uniformemente por toda la superficie de la membrana. Este patrón de distribución del *fouling*, encontrado en instalaciones de mediano y gran tamaño, no se detectó en las plantas pilotos utilizadas en esta tesis doctoral, donde el pequeño tamaño de las desaladoras a propiciado un ensuciamiento homogéneo, para la totalidad de los agentes ensuciantes anteriores. Cualquier depósito tiende a formarse inicialmente sobre la superficie de la membrana, debido al efecto de concentración por polarización, de manera que posteriormente puede desarrollarse también en los espaciadores y otros elementos.

Los factores anteriores deberán de observarse minuciosamente en la inspección interna de la membrana, ya que la distribución del *fouling* ofrece información útil sobre el tipo de ensuciamiento producido.

### **C) Evaluación de la membrana.**

Se toman fragmentos de la membrana sucia para evaluar tanto el porcentaje de recuperación como el factor de rechazo salino, mediante una prueba en la célula de flujo. Para ello, se pone en contacto la membrana sucia con una solución de 32 g/L de NaCl, en las condiciones de operación óptimas marcadas por el fabricante de las membranas. De esta manera, y por comparación con los resultados de una

membrana limpia, puede cuantificarse la influencia del ensuciamiento sobre la cantidad y calidad del permeado producido.

#### **D) Evaluación de los depósitos.**

Inicialmente se realiza una toma de muestras del *fouling* depositado sobre la membrana, por medio de un escarpelo esterilizado. También han de cortarse piezas de membrana, soporte y portador de producto para un posterior análisis químico y/o biológico.

Las muestras de *fouling* recogidas serán analizadas químicamente, previa realización del adecuado pretratamiento. Una analítica completa del depósito suele incluir los siguientes apartados:

- Humedad de la muestra (pérdida a 105 °C).
- Materia orgánica (pérdida a 450 °C).
- Cationes: Calcio, Magnesio, Silicio, Sodio, Potasio, Hierro, Aluminio, Manganeso, Bario y Estroncio.
- Aniones: Carbonto, Bicarbonato, Sulfato, Fluoruro, Cloruro, Bromuro, Nitrato y Fosfato.

La evaluación microbiológica incluye la determinación de bacterias aerobias y heterótrofas, hongos y levaduras presentes en la superficie de la membrana, soporte y portador de permeado. Esta determinación se realiza mediante el método de diluciones en placas de cultivo. Los resultados se expresan en ufc/cm<sup>2</sup> de membrana. Además se realiza una identificación de bacterias utilizando el medio R2A. Las características diferenciadas incluyen forma, movilidad, reacción Gram y reacción a la oxidación. Además, se determinan características fisiológicas y Bioquímicas.

Otros análisis efectuados a los depósitos están relacionados con la observación de los mismos mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Mediante el uso del microscopio electrónico de barrido se toman micrografías superficiales donde puede observarse la homogeneidad, espesor y naturaleza de la capa de *fouling*, analizándose posteriormente su composición elemental mediante el análisis *Energy-dispersive spectrometers* (EDS). La utilización de técnicas de difracción de rayos X (DRX) permiten identificar las formas cristalográficas en las que precipitan las sales sobre la membrana, identificando así minerológicamente las incrustaciones producidas.



### **3. Metodología y plan de trabajo**

---

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA Y PLAN DE TRABAJO.**

En este capítulo se describe el plan de trabajo diseñado para alcanzar los objetivos establecidos en la presente tesis doctoral, así como los equipos empleados y las distintas técnicas analíticas aplicadas.

#### **3.1. OBJETIVOS.**

Tal y como aparece recogido en el capítulo I, el objetivo general de este trabajo ha consistido en estudiar y analizar los procesos desencadenantes del ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa, utilizadas en la desalación de aguas marinas, debido a la presencia en la corriente de alimentación al sistema de sales inorgánicas, coloides y microorganismos. El conocimiento de estos procesos permitirá la mejora, tanto de la eficiencia del sistema, como de la calidad del agua producto.

Para alcanzar este objetivo general, se plantearon una serie de objetivos parciales, para cuya consecución, se estableció un plan de trabajo estructurado en varias etapas.

Los objetivos parciales planteados fueron los siguientes:

- **Objetivo 1:** Estudiar la influencia de diferentes sales y de las partículas coloidales en el ensuciamiento de las membranas tanto en configuración plana como en espiral, en experimentos de laboratorio.
- **Objetivo 2:** Estudiar las interacciones entre las membranas y las microalgas presentes en las aguas marinas, así como los efectos de estos microorganismos sobre el ensuciamiento y la limpieza de las membranas de ósmosis inversa.

- **Objetivo 3:** Estudiar la influencia de las condiciones hidrodinámicas del sistema en el ensuciamiento de las membranas, dado que el régimen de flujo en la interfase membrana-fluido y las condiciones de operación del sistema, influyen en el grado de ensuciamiento de las membranas.
- **Objetivo 4:** Estudiar diferentes secuencias de lavado, para eliminar la suciedad adherida a las membranas. Se pretende probar diferentes agentes de limpieza y secuencias de lavado con el fin de optimizar la limpieza de membranas que hayan sufrido un proceso de ensuciamiento severo por incrustación de sales, deposición de coloides y/o acumulación de microorganismos.

### **3.2. HIPÓTESIS PLANTEADAS.**

---

Los objetivos anteriores se basan en el establecimiento de una serie de hipótesis, que justifican la realización del presente trabajo. Estas hipótesis son las siguientes:

1. La ósmosis inversa es una tecnología adecuada para la desalación de aguas de mar.
2. Las membranas empleadas en la desalación de aguas de mar pueden perder sus características con el tiempo. El ensuciamiento es uno de los principales problemas asociados al uso de las membranas a escala industrial.
3. El estudio de los procesos de ensuciamiento de las membranas de osmosis inversa empleadas en la desalación de aguas de mar es fundamental para la optimización de las tecnologías de desalación.
4. Los principales agentes desencadenantes del ensuciamiento en las membranas de ósmosis inversa son las sales inorgánicas, coloides y microorganismos presentes, de forma natural, en las aguas marinas.

5. En el ensuciamiento químico y coloidal de las membranas juega un papel primordial la presencia, en la corriente de alimentación, de iones muy comunes en las aguas marinas como son el carbonato cálcico y el sulfato cálcico, entre otros, así como la abundancia de sustancias coloidales que influyen de manera notable en los procesos de ensuciamiento.
6. El ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa, debido a la presencia en el agua de mar de diferentes componentes químicos y biológicos, puede estudiarse convenientemente a través del seguimiento de los principales parámetros de operación del sistema (caudal, conductividad y presión de operación).
7. La realización de autopsias sobre las membranas sucias, utilizando posteriormente técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de energía dispersiva (EDS) y Difracción de rayos X (EDX), puede resultar un elemento fundamental para entender los procesos desencadenantes del ensuciamiento que se da en la membranas.
8. Las condiciones hidrodinámicas del sistema tendrán especial importancia en la deposición de iones y partículas sobre la membrana. En estas condiciones influirá, tanto las condiciones de operación en planta, como las características del flujo en las inmediaciones de la membrana.
9. Para contrarrestar el ensuciamiento de las membranas es necesario recurrir a la limpieza de éstas. Para ello, es necesario estudiar procedimientos y productos que permitan el lavado efectivo de membranas de ósmosis inversa y que conlleven una reducción de los costes asociados a la explotación de la planta.

### **3.3. PLAN DE TRABAJO.**

La elaboración de un plan de trabajo detallado ha permitido la adquisición y el desarrollo de todos aquellos conocimientos, técnicas y experimentos necesarios para alcanzar los objetivos planteados. Las etapas de este plan de trabajo se enumeran a continuación:

#### **Etapas 1**

**Revisión bibliográfica, adquisición y montaje de material y equipamientos.** En primer lugar se realizó una búsqueda bibliográfica en las bases de datos científicas disponibles en la Universidad de Cádiz, para asegurar que los conocimientos y las metodologías aplicadas en la presente tesis doctoral cumplen la debida validez y actualidad científicas.

El montaje de los equipos incluyó la adaptación de las plantas desaladoras existentes, que previamente se habían utilizado en proyectos de investigación relacionados con el campo de la reutilización de aguas residuales, a las condiciones de operación existentes en la desalación de aguas marinas.

#### **Etapas 2**

**Estudio de la influencia de sales y coloides en el ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa en condiciones de laboratorio.** Para realizar este estudio se expuso la membrana a diferentes concentraciones de sales y coloides, tanto en configuración plana como en espiral, a fin de estudiar las interacciones entre la membrana y los componentes salinos y coloidales. Se realizó un seguimiento de la influencia de estos componentes en la cantidad y calidad del permeado producido.

Para el estudio de las interacciones membrana-compuestos inorgánicos disueltos se utilizaron como agentes de ensuciamiento el sulfato cálcico y el carbonato cálcico, ya que los iones procedentes de estas sales son comunes en aguas de mar y esta demostrada su influencia en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa. Por las mismas razones, el modelo de coloide utilizado fue la sílice coloidal.

Una vez finalizados los ensayos de ensuciamiento, las membranas fueron extraídas de los equipos de desalación para proceder a su autopsia. En ésta, se realizó una inspección detallada del ensuciamiento producido, mediante diversas técnicas analíticas, como son la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectroscopía

de energía dispersiva (EDS) o la difracción de rayos X (DRX). Ello permitió profundizar en la naturaleza y el grado de ensuciamiento producido.

### **Etapas 3**

**Estudio de la influencia de las microalgas en el ensuciamiento microbiológico de membranas.** Para alcanzar este objetivo se imitó el efecto de un *bloom* de microalgas sobre el funcionamiento de una desaladora de ósmosis inversa.

Se empleó como corriente de alimentación al sistema un agua de mar previamente desinfectada y que contaba con una alta carga de microalgas, a fin de estudiar las interacciones de las microalgas y sus productos de excreción, con la membrana.

Al igual que en el caso de coloides y sales inorgánicas, se procedió a caracterizar el funcionamiento de las membranas sometidas a ensuciamiento microbiológico, estimándose la influencia del *biofouling* sobre los principales parámetros de operación. Finalmente se realizó una autopsia de las membranas con el fin de explicar los mecanismos, mediante los cuales los microorganismos van colonizando la superficie de la membrana, reduciendo la permeabilidad de la misma.

### **Etapas 4**

**Estudio de las interacciones membrana-condiciones hidrodinámicas del sistema en condiciones de laboratorio y su influencia en los procesos de ensuciamiento.** En esta etapa se ha profundizado en el conocimiento de las relaciones existentes entre los parámetros de diseño y de funcionamiento de la unidad y las condiciones hidrodinámicas del sistema, que a su vez influyen en los mecanismos desencadenantes del ensuciamiento.

Se evaluaron los efectos de la geometría de la membrana, de la malla espaciadora de alimentación-rechazo y de la velocidad de la corriente de alimentación en los mecanismos de ensuciamiento de las membranas, debido a la precipitación de sales y materiales coloidales. Para ello se realizó un seguimiento de la producción de permeado en diferentes condiciones de operación y se investigó el régimen de flujo en la interfase membrana-fluido, mediante el cálculo del número de Reynolds.

Además, se estudiaron los mecanismos de formación de cristales de sulfato cálcico y carbonato cálcico sobre la membrana, y la influencia de la velocidad tangencial en tales procesos.

## **Etapas 5**

### **Estudio de la efectividad de diferentes agentes limpiadores, con el fin de optimizar secuencias de lavado de membranas de osmosis inversa.**

En esta etapa se probó la capacidad limpiadora de una serie de agentes químicos o físicos para recuperar una membrana sometida previamente a un proceso de ensuciamiento severo. Los agentes ensuciantes utilizados en estos ensayos fueron sales inorgánicas (sulfato cálcico y el carbonato cálcico), material coloidal de naturaleza silíceo y microalgas. Los reactivos limpiadores utilizados fueron: EDTA, bisulfito sódico, LAS, ácido cítrico, hidróxido de amonio, temperatura y pH.

Para ello se realizó un seguimiento de los principales parámetros de operación durante los ensayos de limpieza, al objeto de cuantificar el efecto de los agentes limpiadores sobre la producción de permeado. Igualmente se realizaron sendas autopsias de las membranas sucias y lavadas, identificando así la acción de los limpiadores.

Por último, se diseñaron limpiezas secuenciales en las que se utilizaron mezclas de los reactivos anteriores en sus concentraciones óptimas, optimizando el proceso de limpieza.

### **3.4. DESCRIPCIÓN DE LAS PLANTAS DESALADORAS UTILIZADAS.**

Para la realización de la parte experimental de este trabajo se han utilizado tres plantas pilotos de ósmosis inversa, ubicadas en el Centro Andaluz de Ciencias y Tecnologías Marinas (CACYTMAR), en el Campus Universitario de Puerto Real.

La diferencia fundamental entre los equipos utilizados es la geometría de la membrana que pueden albergar. Así, en dos plantas se utilizan membranas de configuración espiral con diferentes dimensiones (2521 y 2540 pulgadas), mientras que la tercera está dotada de una célula de flujo para el uso de fragmentos de membrana en configuración plana. En los siguientes apartados se efectúa una descripción pormenorizada de estos equipos.

### **3.4.1. Célula de flujo para membranas de configuración plana.**

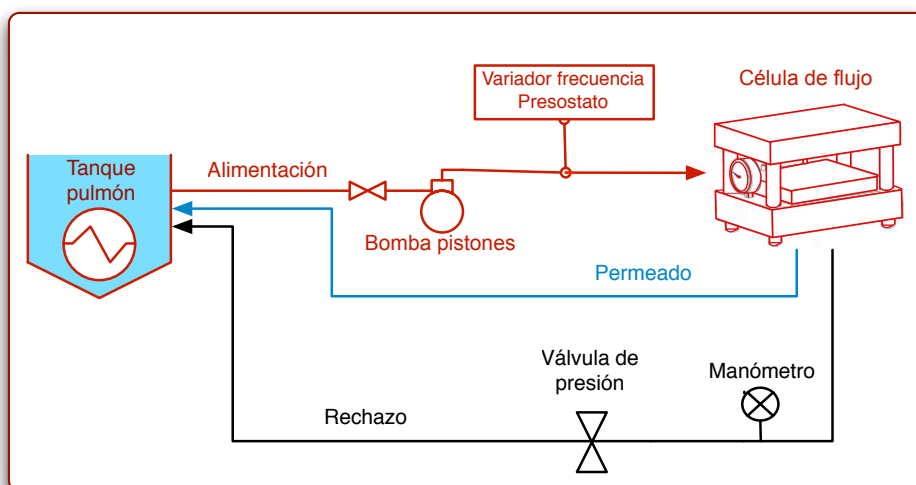
---

El elemento central de este equipo es la célula de flujo Sepa® CF de GE Osmonics. La planta es capaz de proporcionar datos de forma rápida y fiable, utilizando cantidades mínimas de membrana y reactivos. Además, permite variar las condiciones de operación en un amplio abanico de posibilidades.

Emplea membranas de configuración plana de una superficie útil de 155 centímetros cuadrados.

El cuerpo de la célula de flujo está construido en acero inoxidable AISI 316 L. Esta provista de una bomba de pistones CAT modelo 341 de alta presión, controlada por un variador de velocidad que permite modificar el caudal de alimentación al sistema. El tanque pulmón tiene un volumen de 10 litros.

El esquema de funcionamiento de la planta se muestra en la figura 3.1. A partir del tanque pulmón, el fluido es impulsado mediante una bomba de pistones, alcanzando los niveles de presión y caudal necesarios en la célula de flujo, donde se aloja la membrana. La desaladora trabajó en circuito cerrado, por lo que la corriente de permeado y la de rechazo vuelven al depósito. Esto produjo un aporte continuo de calor al sistema. Para disipar este calor se utilizó un criostato conectado térmicamente al tanque pulmón, mediante un intercambiador de calor.



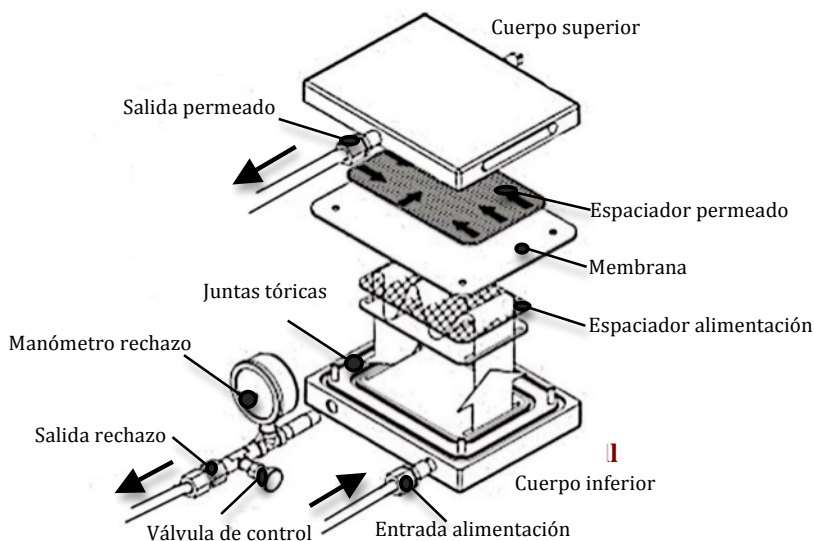
---

*Figura 3.1. Esquema de proceso de la célula de flujo.*

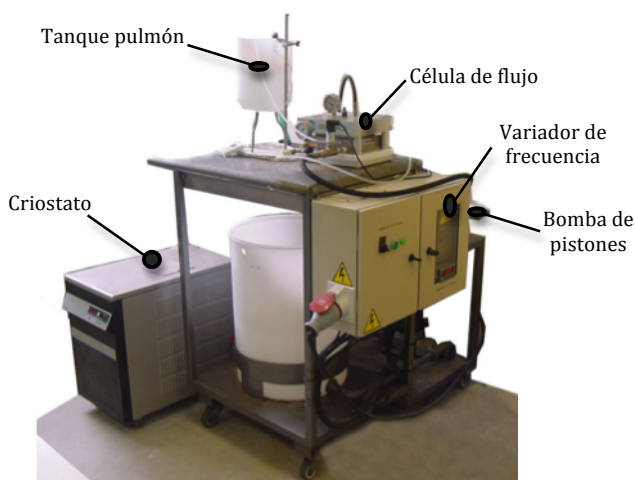
---



La configuración interna de la célula asegura un flujo tangencial a la membrana, en el canal de alimentación-rechazo, minimizando el ensuciamiento mediante el uso de una serie de espaciadores. El tránsito del fluido en el interior del cuerpo de la célula y todos los elementos de la misma, se reflejan en la figura 3.2.



*Figura 3.2. Elementos internos al cuerpo de la célula de flujo.*

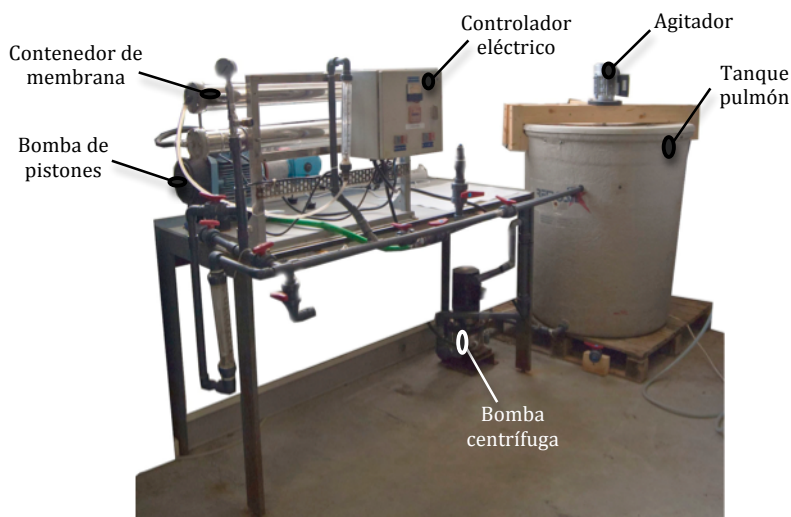


*Figura 3.3. Fotografía de la célula de flujo .*

### **3.4.2. Planta desaladora para membranas espirales de 2540 pulgadas.**

---

Esta planta piloto es una desaladora empleada en embarcaciones (Marinco Junior 100), a la que se le realizaron las modificaciones necesarias para su uso en ensayos de laboratorio. Posee dos módulos de acero inoxidable que aloja membranas de 2540 pulgadas en configuración espiral. No obstante, para minimizar el consumo de membranas y reactivos, en los experimentos realizados con este equipo, se utilizó una única membrana.



---

*Figura 3.4. Fotografía de la desaladora para membranas espirales de 2540 pulgadas.*

---

La impulsión del fluido se realiza mediante la combinación de dos equipos de bombeo. Inicialmente, una bomba centrífuga *Gefico GED-AD-152-4-1*, suministra el caudal de agua suficiente en la línea de alimentación-rechazo, con una presión máxima de dos bares. Esta bomba ofrece un caudal máximo de  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ , con una potencia de 1 CV. A continuación, una bomba de pistones *Cat Pumps* modelo 317, construida en una aleación de níquel-aluminio-bronce, se encarga de elevar la presión del fluido hasta los 55,16 bares requeridos. Este equipo de bombeo suministra un caudal máximo de  $15 \text{ L}/\text{min}$ , con un régimen de funcionamiento de 950 r.p.m.

La desaladora esta dotada de la suficiente instrumentación para hacer un adecuado seguimiento de los principales parámetros de operación. Existen manómetros en las líneas de alimentación y rechazo, lo que permite conocer la presión del fluido en las líneas de baja y alta presión y estimar la pérdida de carga debida a la presencia de la membrana. Los caudalímetros instalados en las líneas de rechazo y permeado, permiten el seguimiento de la producción de permeado.

La calidad del agua de aporte se asegura mediante un prefiltro de seguridad de 5 micras. Esta unidad aloja un cartucho de hilo de polipropileno bobinado alrededor de un tubo central perforado que recoge el agua microfiltrada. Además, la planta cuenta con un dispositivo de medición del *Silt Density Index* (SDI) para controlar en todo momento la calidad de la corriente de alimentación. El tanque de alimentación, que posee un volumen útil de 400 litros, esta dotado de un intercambiador de calor conectado a un criostato, para disipar el calor acumulado durante el trabajo en circuito cerrado.

El esquema de proceso de esta desaladora esta recogido en la figura 3.5.

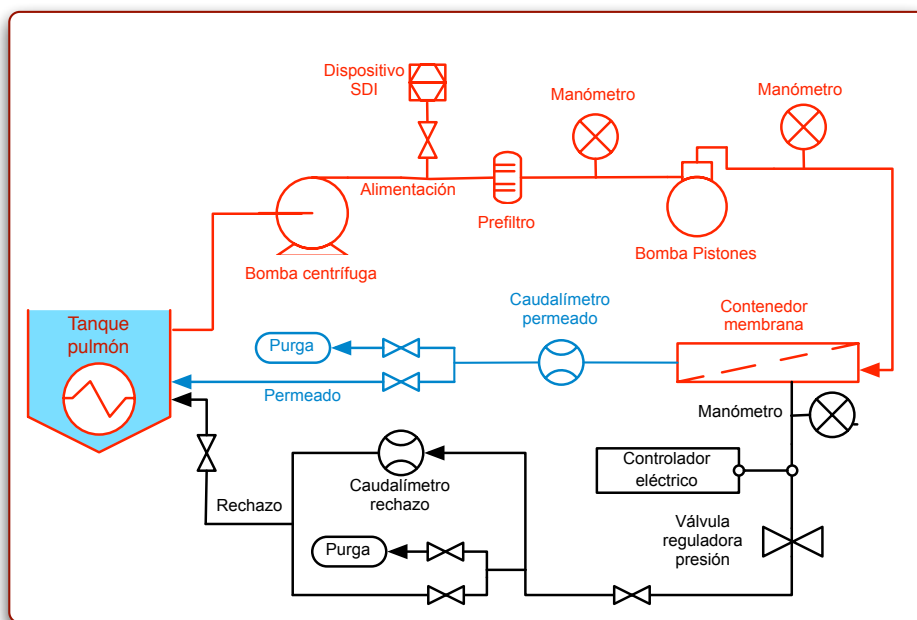
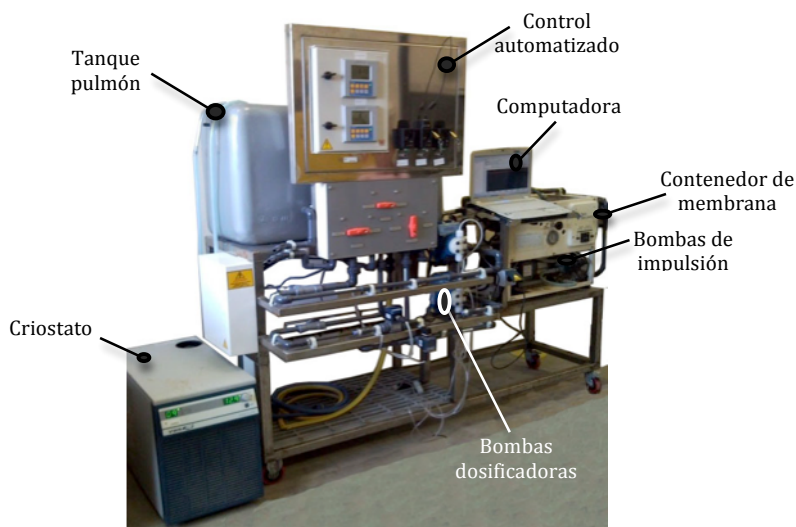


Figura 3.5. Esquema de proceso de la desaladora para membranas espirales de 2540 pulgadas.

### **3.4.3. Desaladora automatizada para membranas espirales de 2521 pulgadas.**

Este equipo se basa en una desaladora *Sea Recovery*, modelo *Aque Frame™*, ampliada con una serie de instrumentos de medida que permiten el seguimiento automatizado de los principales parámetros de control en planta. La figura 3.6 muestra una fotografía de la misma.



---

*Figura 3.6. Fotografía de la desaladora para membranas espirales de 2521 pulgadas.*

---

El esquema de proceso de esta desaladora se recoge en la figura 3.7. La planta posee un contenedor de acero inoxidable para membranas de 2521 pulgadas de configuración espiral.

El grupo de presión se basa en dos equipos de bombeo, ambos producidos por *Sea Recovery*. Inicialmente, la bomba centrífuga aporta el caudal necesario en las diferentes líneas de operación. Esta bomba, que tiene una potencia de 0,33 CV, proporciona un caudal de 570 L/hora, a una presión máxima de 2,8 bares. A continuación existe una bomba de pistones capaz de elevar la presión hasta los 55,16 bares requeridos. Este segundo equipo de bombeo tiene una potencia de 2 CV.

El tanque pulmón del sistema tiene una capacidad útil de 350 litros y esta provisto de un intercambiador de calor, conectado a un criostato externo, que permite el control de la temperatura del agua de aporte durante los ensayos.

El sistema de tuberías para la conducción del agua, en las líneas de alimentación, rechazo y permeado, están dotadas con válvulas de tres vías para la toma de muestras y además permiten incorporar una fuente externa de agua, para trabajar en circuito abierto. No obstante, los ensayos realizados en el marco del presente trabajo de investigación, se realizaron en circuito cerrado.

Para asegurar una calidad suficiente en el agua de aporte, existe un prefiltro de seguridad en la línea de alimentación. Este equipo aloja una cartucho de hilo de polipropileno, con una luz de malla de 5  $\mu\text{m}$ .

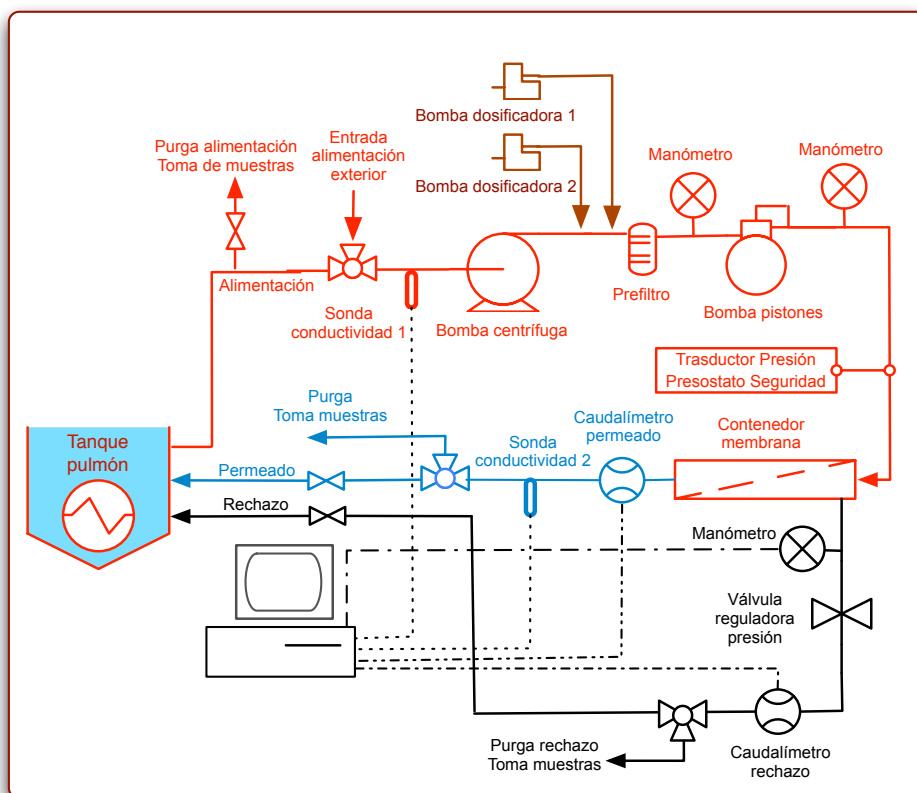


Figura 3.7. Esquema de proceso de la desaladora para membranas espirales de 2521 pulgadas.

La planta permite la dosificación proporcional y automatizada de reactivos mediante dos bombas dosificadoras conectadas a la corriente de alimentación.

El sistema automatizado de control de planta cuenta con una serie de sondas instaladas en diferentes puntos de las conducciones, y que transfiere la señal en continuo, a través de registradores de datos (*data logger's*), hasta una computadora de control. En este ordenador se utiliza un software específico para el registro y análisis de la evolución de parámetros fundamentales en el control de planta, como son el caudal, la presión de operación y la conductividad en las líneas de alimentación, rechazo y permeado.

Los lazos de control automatizados incluyen los siguientes elementos:

- Sondas de conductividad en las líneas de alimentación y permeado, conectadas mediante *data logger* a la computadora de control.
- Caudalímetros electrónicos de molino, tipo paletas. Permiten el registro automatizado de los caudales de permeado y rechazo, mediante conexión con *data logger* y computadora de control.
- Transductor de presión en la línea de rechazo. Este aparato es capaz de medir la presión de operación en un punto inmediatamente posterior al contenedor de membrana y transmitirlo a la computadora central, vía *data logger*.

### 3.5. MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA UTILIZADAS.

Se utilizaron membranas de ósmosis inversa de poliamida aromática de la marca *Hydranautics*. Este tipo de membranas esta siendo muy utilizado actualmente en diferentes plantas industriales ya que combina altos niveles de rechazo salino y de producción de permeado.

Las condiciones de trabajo en los diferentes ensayos se ajustaron a las condiciones óptimas de operación marcadas por el fabricante de las membranas. Estas condiciones han sido: 55,16 bares de presión y 25 °C de temperatura. Mientras que en los experimentos con agua de mar real, las condiciones básicas de operación fueron las anteriores, en los ensayos con agua sintética, se añadió a la solución de alimentación 32 g/L de cloruro sódico, para mantener una presión osmótica óptima, según las recomendaciones del fabricante.

Todos los resultados obtenidos fueron normalizados mediante la aplicación de las ecuaciones de normalización aportadas por el fabricante de las membranas.

En las plantas de configuración espiral se utilizaron variaciones de la membrana *Hydranautics* SW-C2, según las dimensiones del contenedor de la membrana en cada una de las plantas (2521 y 2540 pulgadas). En la célula de flujo se utilizaron fragmentos de las membranas anteriores, con un área efectiva de 155 cm<sup>2</sup>.

Las características técnicas de las membranas utilizadas se indican en la siguiente tabla.

*Tabla 3.1. Principales características de los elementos de membrana utilizados.*

Membranas Hydranautics	SW-C2 2521	SW-C2 2540
Flujo de permeado (m <sup>3</sup> /d)	0,9	1,9
Mínimo rechazo salino (%)	99	99
Área nominal (m <sup>2</sup> )	1,115	2,6
Presión máxima de operación (Bares)	69,1	69,1
Concentración máxima de cloro (PPM)	<0,1	<0,1
Temperatura máxima de operación (°C)	45	45
Rango de pH de operación	3-10	3-10
Recuperación en condiciones óptimas (%)	10	10

### **3.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS.**

En la parte experimental del presente trabajo se han utilizado un conjunto de técnicas analíticas y de control de planta, que pueden agruparse en dos categorías diferentes.

El primer grupo de técnicas esta relacionado con el seguimiento de los principales parámetros de control de planta, durante el transcurso de los experimentos de ensuciamiento y limpieza de las membranas. Estos son el caudal, la conductividad, el pH, la temperatura y el SDI.

El resto de las técnicas analíticas utilizadas, tuvieron como objetivo identificar y cuantificar los depósitos producidos o eliminados de la superficie de la membrana, debido a los fenómenos de ensuciamiento o limpieza. En este grupo se encuentra la determinación de los sólidos totales (ST) y volátiles (SV), la medición del carbono orgánico total (COT), el recuento de células existentes en la corriente de alimentación, la espectrometría ICP-MS para la determinación de elementos metálicos presentes en el *fouling*, la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de cristales y las técnicas de observación mediante el microscópico electrónico de barrido (SEM) y el microanálisis de energía dispersiva (EDS).

Todos los equipos utilizados, tanto en planta, como en el laboratorio, pertenecen al Grupo de Investigación de Tecnologías del Medio Ambiente, o a los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz.

#### **3.6.1. Técnicas analíticas relacionadas con el control de planta.**

---

##### **3.6.1.1. Determinación potenciométrica del pH**

Se realizó un seguimiento del pH durante la operación en planta, para asegurar su estabilidad entorno a los valores indicados para cada tipo de ensayo.

Se utilizó un pH-metro WTW, modelo 330-SET 1 de alta resolución. El equipo posee un sistema autocalibrante y realiza automáticamente la compensación de la temperatura.



La sonda de pH empleada está dotada de un termómetro que permite el registro de la temperatura del tanque pulmón.

### 3.6.1.1. Determinación del SDI

El SDI (*Silt Density Index*) evalúa la calidad del agua de aporte, desde el punto de vista de la ósmosis inversa. Este parámetro permite el control de la calidad de la corriente de alimentación, valorando la eficacia del pretratamiento y permitiendo la comparación de la calidad del afluente entre diferentes plantas desaladoras.

El SDI mide cuan rápidamente una muestra de agua bombeada a 30 psi de presión ensucia un filtro Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . El tiempo ( $T_0$ ) que se tarda en colectar un determinado volumen de muestra (habitualmente 500 ml) a través de un filtro limpio, es comparado con el tiempo ( $T_{15}$ ) necesario para obtener el mismo volumen de muestra, una vez transcurridos 15 minutos. Cuanto más “sucia” esté el agua, mayor será el tiempo necesario para colectar el volumen final. El esquema del dispositivo de medida empleado se muestra en la figura 3.8.

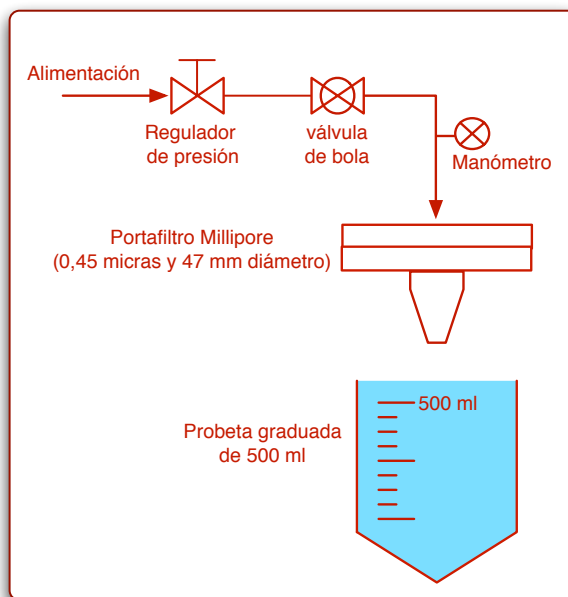


Figura 3.8. Esquema del dispositivo de medida del SDI.

Para la estimación cuantitativa del SDI se define un parámetro adimensional llamado “factor de ensuciamiento” (*Plugging factor*) que tiene la siguiente expresión:

$$F_e = 100 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{t_0}{t_{15}} \right) \right] \quad (3.1)$$

Donde:

$T_0$ : Tiempo necesario para llenar una probeta de 500 ml inicialmente (s)

$T_{15}$ : Tiempo necesario para llenar una probeta de 500 ml tras 15 min. (s).

El SDI se deriva del factor de ensuciamiento ( $F_e$ ) a través de la siguiente expresión:

$$SDI = \frac{F_e}{t_t} \quad (3.2)$$

Donde  $t_t$  es el periodo de tiempo transcurrido entre las medidas de caudal filtrado inicial y final (15 minutos).

Si el agua fuera muy limpia,  $t_{15}$  y  $t_0$  variarán muy poco, y el cociente ( $t_0/t_{15}$ ) sería apenas menor que uno, con lo que el  $F_e$  sería muy bajo, al igual que el SDI. Contrariamente, con agua “sucia”,  $t_{15}$  será mucho mayor que  $t_0$ , con lo que el cociente ( $t_0/t_{15}$ ) será cercano a cero y por tanto  $F_e$  se acercará al 100 %. En estas condiciones el SDI se aproximará a su máximo matemático (6,67).

La ecuación anterior establece un rango de valores para el SDI que oscila entre 0-6,67. La tendencia al ensuciamiento del agua, obtenida mediante este parámetro, se clasifica de la siguiente manera:

---

*Tabla 3.2. Tendencia al ensuciamiento del agua de alimentación, en función del valor matemático del SDI*

---

Valor matemático del SDI	Calidad del agua de aporte
0-2	Aguas con poca tendencia al ensuciamiento
2-4	Aguas con cierta tendencia al ensuciamiento
4-6,67	Aguas con gran tendencia al ensuciamiento

### **3.6.1.3. Determinación de la conductividad.**

La medida de la conductividad es un parámetro fundamental para la evaluación del rendimiento de la unidad de ósmosis inversa durante los experimentos de ensuciamiento y limpieza, ya que permite conocer el factor de rechazo de sales de las membranas. Por ello, se realizó un seguimiento de la conductividad de los flujos de alimentación, rechazo y permeado, con medidas periódicas cada 45 minutos, en todos los experimentos. Como el conductivímetro utilizado también ofrecía la medida de la temperatura del agua, se aprovechó el control de la conductividad para registrar la evolución de la temperatura a lo largo del tiempo.

Para la medida se utilizó un conductivímetro microprocesador portátil marca Crison, modelo 524. Este aparato está provisto de célula de conductividad con dos electrodos de grafito, y con sensor termométrico incorporado para la compensación automática de la temperatura (CAT), ofreciendo el valor de conductividad de las disoluciones medidas, referido a 20 °C.

En el caso de la planta desaladora automatizada, la medida de la conductividad se realizó de manera automática, mediante dos sondas situadas en las corrientes de alimentación y permeado, tal y como se indica en la figura 3.4.

### **3.6.1.4. Seguimiento de los caudales de alimentación, rechazo y permeado.**

La producción de permeado ha sido el principal parámetro de control seguido durante los ensayos, ya que la evolución del caudal de permeado permite visualizar el efecto de los procesos de ensuciamiento o limpieza sobre la permeabilidad de las membranas. Para ello, se midieron los caudales de alimentación, rechazo y permeado de forma periódica (cada 45 minutos) en todos los experimentos realizados.

En la célula de flujo, las medidas de caudal se realizaron mediante aforo, pues la planta no cuenta con caudalímetros. La planta espiral para membranas de 2540 si posee dos rotámetros en las líneas de permeado y rechazo, obteniéndose el caudal de alimentación mediante balance de materia. Finalmente, en la desaladora automatizada se efectuó un registro automático de los caudales de rechazo y permeado, mediante medidores electrónicos de molino que transferían la señal a una computadora de control.

### **3.6.2. Técnicas empleadas para la identificación y cuantificación del *fouling*.**

---

#### **3.6.2.1. Determinación de los sólidos totales y volátiles presentes en el *fouling*.**

Los sólidos totales analizados en los experimentos se clasifican en dos categorías: sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV), la cuantificación de cada uno de ellos se realizó de la siguiente manera:

- Sólidos totales (ST): Se extrajo el *fouling* depositado en una superficie conocida de la membrana (10x10 cm) mediante el uso de un escarpelo esterilizado. Una vez extraída la masa de *fouling*, ésta se llevó a sequedad en estufa a 105 °C hasta peso constante, determinándose posteriormente el contenido en sólidos por gravimetría.
- Sólidos volátiles (SV): Se calculó mediante calcinación de una muestra desecada mediante el procedimiento anterior. Para ello se introdujo el *fouling* desecado en un horno mufla a una temperatura de 550 °C, hasta lograr un peso constante (aproximadamente dos horas).

Todas las determinaciones gravimétricas se realizaron en una balanza analítica Mettler H35AR, con una precisión de 0,0001 g.

#### **3.6.2.2. Determinación del carbono orgánico total (COT).**

Para el análisis del contenido en carbono orgánico de las muestras de *fouling*, se procedió inicialmente a la recogida del *fouling* depositado en una superficie conocida (10x10 cm) de la membrana sucia, disolviéndose posteriormente esta muestra en 100 ml de agua destilada. Posteriormente se introdujeron las correspondientes alícuotas en el analizador de carbono orgánico total.

La determinación del COT se realizó mediante el uso de un analizador Shimadzu TOC-5050A. Este aparato estima inicialmente el carbono total (CT) mediante la combustión de todo el carbono presente en la muestra hasta CO<sub>2</sub>, determinando posteriormente la cantidad de gas producido mediante un analizador por infrarrojo no dispersivo (NDIR). La determinación del carbono inorgánico total (CIT) se realiza mediante un reactor de carbono inorgánico, en el que todo el carbono presente en

forma de CO<sub>2</sub>, carbonato o bicarbonato es transformado en CO<sub>2</sub> gaseoso. El gas resultante se conduce hasta un analizador NDIR, obteniéndose el contenido total en carbono inorgánico. Como entre las diferentes formas de carbono existentes en la muestra se da la relación:  $CT = COT + CIT$ , conocidos los valores de CT y CIT, puede obtenerse el COT por diferencia.

### 3.6.2.3. Determinación de metales mediante Espectrómetro ICP-AES

Mediante esta técnica analítica se midió la concentración en el *fouling* de los elementos metálicos: Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Sr, B, Cu, Ba y Li. Por lo tanto, este análisis ofrece un resultado detallado de la composición elemental del *fouling*.

La toma de muestras se realizó de manera similar a determinaciones anteriores, mediante arrastre del *fouling* depositado sobre una superficie conocida y su disolución posterior en 100 ml de agua destilada.

No obstante, para asegurar la disolución de los componentes más insolubles de la muestra, ésta se sometió a una digestión en medio ácido, utilizando un microondas Ethos 1600 de la marca Milestone.

El espectrómetro ICP-AES utilizado fue el modelo Iris Intrepid de la casa Thermo Elemental.

La concentración de los elementos metálicos analizados se expresó como el valor medio de dos réplicas  $\pm$  su desviación estándar.

### 3.6.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La realización de análisis DRX a fragmentos de membranas procedentes de los ensayos de ensuciamiento con sales, permitieron identificar las formas mineralógicas en las que precipitan las principales sales estudiadas.

La preparación de las muestras consistió en el secado de fragmentos de membrana de pequeño tamaño (2x2 cm). El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo marca Broker y modelo D8-Advance.

Para una mejor visualización de los compuestos estudiados en los correspondientes difractogramas, se restó a cada uno de ellos la señal procedente del ensayo de caracterización.

### **3.6.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis EDS.**

Esta técnica permitió la visualización de los depósitos acumulados sobre la membrana, debido a los fenómenos de ensuciamiento mineral, coloidal y microbiológico. A través de las fotografías SEM, se realizaron cuantificaciones del espesor de la capa de *fouling* y se confirmó la relación de causalidad entre los agentes ensuciantes presentes en la corriente de alimentación al sistema de ósmosis inversa y el ensuciamiento de las membranas.

Como los microscopios electrónicos utilizados están provistos de analizadores EDS (energy-dispersive spectrometers), pudieron realizarse microanálisis de los elementos químicos mayoritarios presentes en el *fouling*, incluyendo relaciones cuantitativas entre ellos.

La preparación de las muestras, previamente a su introducción en el microscopio consistió en el secado y posterior metalización de los fragmentos de membrana con una película de oro, a fin de facilitar la conductividad superficial de la muestra y conseguir micrografías de mayor calidad.

Se utilizaron los siguientes equipos de microscopía electrónica de barrido: QUANTA 200 y SIRION FEG, ambos pertenecientes al Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz.

### **3.7. REACTIVOS COMERCIALES EMPLEADOS.**

A continuación se realiza una breve descripción de los reactivos utilizados en los diferentes ensayos de laboratorio y en las plantas piloto.

- **Sílice coloidal:** En el estudio de las relaciones membrana-componentes coloidales, se utilizaron coloides de sílice comercial (Aerosil®200, Degussa Cor., Akron, OH) ya que en la bibliografía queda recogida su idoneidad como modelo de coloide (Zhu and Elimelech, 1997). Su suministro se realiza

en forma de polvo y se pueden emplear en los diferentes ensayos de ensuciamiento sin ningún tipo de tratamiento previo. En la siguiente tabla se indican sus principales características.

Tabla 3.3. Características de la sílice coloidal (Aerosil®200)

Aerosil®200	
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	200±25
Tamaño medio de partícula (nm)	12
Densidad (g/L)	30
Humedad (%)	≤1,5
Perdida por ignición (%)	≤1,0
pH	3,7-4,7
Contenido en sílice (%)	99,8

- **Ácido clorhídrico:** Disolución líquida para análisis al 37-38% en peso. Botella de un litro, marca Sharlau. También disolución para análisis de 0,2 mol/L (0,2 N) de la marca Sharlau.
- **Hidróxido de sodio:** Sólido purísimo en forma de lentejas con una pureza mínima del 98%. Bote de 1 Kg de la marca Panreac.
- **Metabisulfito sódico:** Sólido para análisis con una pureza mínima 98%. Bote de 250 g. Marca Panreac.
- **Dispersene-E/131:** Antiincrustante comercial de la marca Lamirsa, Laboratorios Miret S.A. Líquido comercial en bote de 250 ml.
- **Carbonato cálcico:** Sólido precipitado con una pureza mínima del 98,5 %. Bote de 1 Kg de la marca Panreac.
- **Sulfato cálcico dihidratado:** Sólido extra puro con una pureza mínima del 98 %. Bote de 1 Kg de la marca Scharlau.

- **Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA):** Sal disódica dihidratada. Sólido para análisis con una pureza mínima del 99%. Bote de 250 g de la marca Panreac.
- **Sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS):** Sal sódica. Sólido para análisis con  $\approx 80\%$  de mezcla de alquil benzenosulfonatos. Bote de 1 Kg de la marca Fluka.
- **Ácido Cítrico anhidro:** Sólido para análisis con una pureza mínima del 99%. Bote 100 g de la marca Panreac.
- **Cloruro sódico:** Sólido para análisis con una pureza del 99,9 %. Bote de 5 Kg, marca VWR.



## 4. Resultados y discusión

---

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

#### **4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS.**

En este apartado se describen algunos aspectos relevantes para el correcto análisis de los resultados, como son la normalización de los datos obtenidos en los diferentes ensayos de ensuciamiento y limpieza y la identificación previa de los cristales implicados en el proceso de incrustación salina.

##### **4.1.1. Normalización de los datos.**

---

Aunque los sistemas de ósmosis inversa operan normalmente en condiciones relativamente estables en el tiempo, siempre se producirán pequeñas variaciones en determinados parámetros de funcionamiento como la temperatura, los sólidos totales disueltos en la corriente de la alimentación (TDS), el flujo de permeado o la recuperación. Estos cambios se traducen en una modificación de la producción de permeado.

La normalización es una técnica que permite al investigador comparar los resultados de operación en planta bajo unos parámetros de funcionamiento específicos, con un conjunto de condiciones de referencia. De esta forma es posible determinar si los cambios producidos en el flujo de permeado son causados por un proceso de ensuciamiento o degradación de la membrana, o simplemente se deben al cambio de las condiciones de operación.

El fabricante de las membranas empleadas en este trabajo (*Hydranautics*) aporta una serie de expresiones empíricas y ecuaciones de normalización ajustadas a las membranas de ésta marca y que permiten la normalización de los datos obtenidos. A

continuación se indican cuales han sido los parámetros de operación normalizados y se desarrollan las ecuaciones de normalización utilizadas.

Existen dos factores fundamentales que influyen en la permeabilidad de la membrana y por tanto deben ser normalizados. Estos son la **temperatura** y la **presión neta aplicada** ( $PNA$ ).

A medida que aumenta la temperatura del fluido en contacto con la membrana, ésta se vuelve mas permeable, aumentando así el flujo de permeado. El factor de corrección de la temperatura ( $FCT$ ) correlaciona los cambios producidos en la producción de permeado debidos a la variación de la temperatura.

La  $PNA$  puede definirse como la diferencia entre la presión trans-membrana y la presión osmótica de la solución en las inmediaciones de la membrana. Por lo tanto, variaciones en parámetros como la presión de alimentación, la pérdida de carga del sistema, la presión del permeado o la presión osmótica de la solución se traducirán en una modificación de la  $PNA$  y de la producción de permeado. Así pues, existe una relación de proporcionalidad positiva entre la  $PNA$  y el flujo de permeado, si el resto de factores permanecen constantes.

Así, el **flujo de permeado normalizado** ( $f_n$ ) se obtiene relacionando los valores de  $FCT$  y  $PNA$  específicos con los de un punto de referencia, mediante la expresión general del flujo normalizado, que tiene la siguiente forma:

$$f_n = f_t \cdot \left( \frac{PNA_r}{PNA_t} \right) \cdot \left( \frac{FCT_r}{FCT_t} \right) \quad (4.1)$$

Donde:

$f_t$ : Flujo real de permeado en tiempo t.

$PNA_r$ : Presión neta aplicada en el punto de referencia.

$PNA_t$ : Presión neta aplicada en tiempo t.

$FCT_r$ : Factor de corrección de la temperatura en condiciones de referencia.

$FCT_t$ : Factor de corrección de temperatura en tiempo t.

La  $PNA$  equivale a la diferencia entre la presión que empuja al fluido a atravesar la membranas (Presión hidráulica externa) y las presiones que se oponen a ese trasiego (Presión osmótica de la solución, presión del permeado y pérdida de carga), mediante la siguiente ecuación:

$$PNA = P_a - \left( \frac{1}{2} \cdot \Delta P_{ar} \right) - P_{osm} - P_p \quad (4.2)$$

Donde:

$P_a$ : Presión de alimentación.

$\Delta P_{ar}$ : Variación de presión entre los flujos de alimentación y rechazo.

$P_{osm}$ : Presión osmótica de la solución en la interfase membrana-fluido.

$P_p$ : Presión del permeado.

La presión osmótica ( $P_{osm}$ ) puede estimarse a través de la siguiente ecuación empírica, aportada por el fabricante de las membranas (Hydranautics):

$$P_{osm} = CA_{lm} \cdot C_a \cdot 11 / 1000 \cdot K_{p-cond} \quad (4.3)$$

Donde:

$CA_{lm}$ : Factor logarítmico dependiente de la concentración.

$C_a$ : Conductividad de la alimentación ( $\mu S/cm$ )

$K_{p-cond}$ : Factor de conversión dependiente del TDS en la alimentación.

El factor  $CA_{lm}$  está relacionado con la recuperación del sistema, mediante la expresión:

$$CA_{lm} = \frac{\ln \left[ \frac{1}{(1-R)} \right]}{R} \quad (4.4)$$

Donde:

$R$ : Recuperación del sistema ( $Q_{\text{permeado}}/Q_{\text{alimentación}}$ ).

El factor de corrección de la temperatura ( $FCT$ ) se calcula mediante la siguiente ecuación empírica:

$$FCT = \exp \left\{ K \cdot \left[ \frac{1}{(273 \cdot K + t)} - \frac{1}{298 \cdot K} \right] \right\} \quad (4.5)$$

Donde:

$T$ : Temperatura medida ( $^{\circ}\text{C}$ )

$K = 2700$  en membranas de tipo compuesto.

El paso de sales del sistema puede ser normalizado a través de la ecuación:

$$\%PS_n = \left( \frac{FPE_a}{FPE_n} \right) \cdot \left( \frac{STCF_n}{STCF_a} \right) \cdot \%PS_a \quad (4.6)$$

Donde:

$\%PS_n$ : Porcentaje de paso de sales normalizado en condiciones estándar.

$\%PS_a$ : Porcentaje de paso de sales en las condiciones de operación.

$FPE_n$ : Flujo de permeado de la membrana en condiciones estándar.

$FPE_a$ : Flujo de permeado de la membrana en condiciones de operación.

$STCF_n$ : Factor de corrección del transporte de sales por efecto de la temperatura en condiciones estándar.

$STCF_a$ : Factor de corrección del transporte de sales con la temperatura en las condiciones de operación.

$\%PS_a$ : Porcentaje de paso de sales en condiciones de operación.

El  $\%PS_a$ , se expresa mediante la expresión:

$$\%PS_a = \frac{C_p}{C_{fb}} \quad (4.7)$$

Donde:

$C_p$ : Concentración del permeado (mg/L).

$C_{fb}$ : Concentración de la alimentación-rechazo. ( $C_{fb}=C_f \cdot CA_{lm}$ ).

$C_f$ : Conductividad de la alimentación.

Tanto el flujo de permeado de la membrana en condiciones estándar (FPE<sub>n</sub>) como el factor de corrección del transporte de sales por efecto de la temperatura en condiciones estándar (STCF<sub>n</sub>), son parámetros suministrados por el fabricante de las membranas. La aplicación de los factores de normalización anteriores se realizó mediante la utilización del software de normalización "RODATA". Este programa es suministrado por el fabricante de las membranas (Hydranautics) y permite la normalización automatizada de los datos obtenidos en los diferentes ensayos.

Como se ha indicado anteriormente, cambios producidos en los parámetros de operación o en las condiciones de la membrana, tienen un efecto en su rendimiento. Estas influencias pueden dar lugar a una aparente variación en la producción de permeado. En la siguiente tabla se indican las posibles alteraciones de funcionamiento, así como su efecto sobre la cantidad y/o calidad del permeado.

Producción de permeado	Reducción del flujo	Pérdida de calidad
↓ Temperatura de alimentación.	X	
↑ Temperatura de alimentación.		X
↑ TDS	X	X
↑ % Recuperación.		X
↓ Presión de la alimentación.	X	
↑ Presión del permeado.	X	

---

*Tabla 4.1. Efecto aparente de cambios comunes en las condiciones de operación del sistema sobre la producción de permeado.*

---

#### 4.1.2. Identificación microscópica de cristales.

Para facilitar la identificación en el microscopio electrónico de barrido de los cristales depositados sobre las membranas, durante el proceso incrustación salina o “*scaling*” en los diferentes ensayos de ensuciamiento, se prepararon inicialmente muestras cristalinas puras, a las que se realizó una detallada inspección microscópica.

Concretamente, se prepararon disoluciones de cloruro sódico, carbonato cálcico y sulfato cálcico, por ser estas las sales incrustantes empleadas en los experimentos de ensuciamiento. Las disoluciones se mantuvieron en condiciones evaporíticas durante el tiempo necesario para provocar su precipitación, y posteriormente se llevaron al microscopio electrónico de barrido. La inspección microscópica incluyó la identificación morfológica de los cristales puros y la realización de Microanálisis de Energía Dispersiva (EDS), para verificar la relación entre los diferentes componentes atómicos del espectro.

A continuación se muestran las micrografías SEM y los análisis EDS realizados sobre estas muestras.

##### 4.1.2.1. Identificación de cristales de cloruro sódico.

Pudo identificarse claramente la formación de cristales regulares en forma de cubos, que se encontraban en forma individual o asociada. El aspecto y la composición atómica pueden observarse en la siguiente figura.

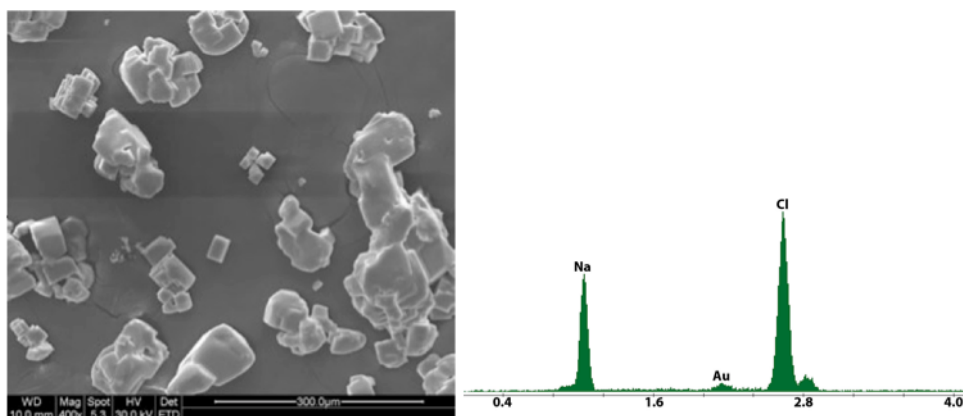
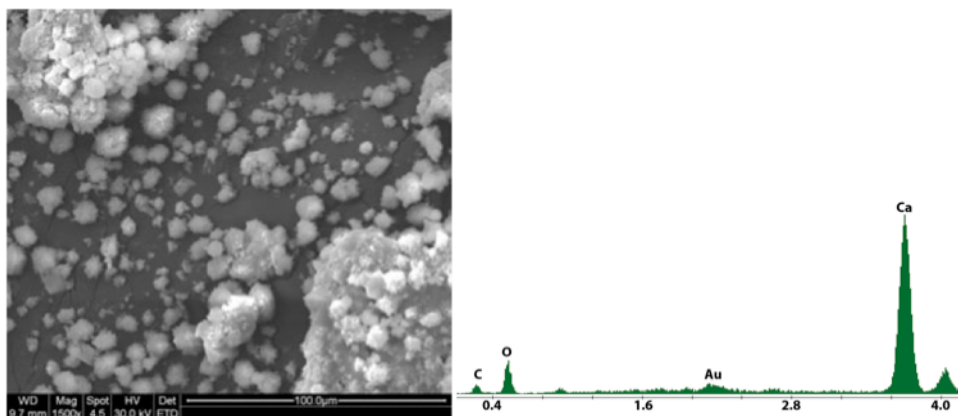


Figura 4.1. Micrografía SEM y análisis EDS realizado a cristales de cloruro sódico.

#### **4.1.2.1. Identificación de cristales de carbonato cálcico.**

Los precipitados de carbonato cálcico dieron como resultado cristales masivos de formas redondeadas y aspecto esponjoso. Las formaciones cristalinas aparecían en forma de cuerpos esferoides independientes o bien como agregados de gran tamaño. El espectro EDS confirma la gran abundancia relativa del calcio en el peso total del depósito.



*Figura 4.2. Micrografía SEM y análisis EDS realizado a cristales de carbonato cálcico.*

#### **4.1.2.1. Identificación de cristales de sulfato cálcico.**

El hábito cristalino de este precipitado está compuesto por cristales de tipo monoclinico desarrollados en forma fibrosa con cristales alargados que llegaron a adquirir un gran tamaño.

Los cristales aparecían en forma de filamentos independientes o fusionados en grupos, donde a partir de un punto de agregación central se disponían cristales alargados orientados en todas direcciones.

En el análisis EDS es destacable el gran desarrollo de los picos del calcio y del azufre, debido a la importancia en peso de estos elementos en su estructura molecular, la cual puede observarse con detalle en la siguiente figura.



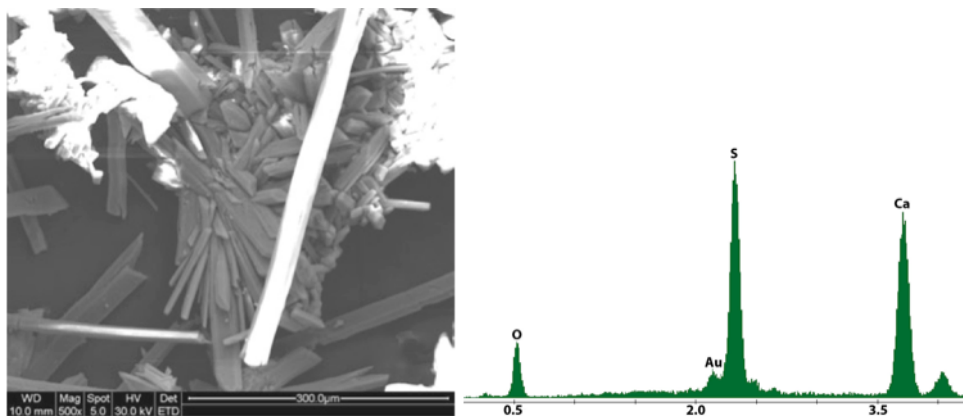


Figura 4.3. Micrografía SEM y análisis EDS realizado a cristales de sulfato cálcico.

## **4.2. INFLUENCIA DE LAS SALES Y DE LAS PARTÍCULAS COLOIDALES EN EL ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS DE OSMOSIS INVERSA.**

Uno de los principales caballos de batalla en la optimización de la tecnología de desalación mediante ósmosis inversa, es el conocimiento y control de los procesos desencadenantes del ensuciamiento (Tran et al., 2007).

El desarrollo de una capa de suciedad sobre la superficie de la membrana se traduce en una disminución de la velocidad de permeación y en la reducción de la selectividad al paso de sales. El proceso termina originando una notable pérdida de productividad (Sablani et al., 2001), la cual tiene una influencia negativa en la economía de la operación con membranas.

Entre las principales causas del ensuciamiento está la abundancia de partículas coloidales y de determinados iones inorgánicos en el agua de mar, que son capaces de superar los pretratamientos y depositarse posteriormente en el interior de los elementos de membrana.

Juegan un papel primordial en este proceso los coloides de naturaleza silícea (Zhu and Elimelech, 1997) y los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Ghafour, 2003). Estos iones presentan concentraciones medias en el agua de mar de 10,3 mM, 2,3mM y 28,2 mM respectivamente (Millero, 2006), con lo que pueden alcanzarse los límites de solubilidad de determinadas sales y por tanto, favorecer la formación de precipitados de naturaleza inorgánica (Hamrouni and Dhahbi, 2001).

La importancia de estos fenómenos se ve intensificada durante el proceso de la ósmosis inversa, ya que en las condiciones de flujo y presión existentes en las inmediaciones de la membrana, las concentraciones de iones se incrementan considerablemente, debido a los efectos de la capa de polarización. En estas condiciones, pueden alcanzarse los límites de solubilidad de algunas sales disueltas en la corriente de alimentación, favoreciendo la formación de incrustaciones de naturaleza inorgánica sobre la superficie de la membrana (Li et al., 2005).

Un parámetro fundamental en la posible formación de incrustaciones salinas, es el límite de solubilidad de las sales presentes en la disolución de alimentación. Así pues, cuanto mas cerca del límite de solubilidad se encuentren uno o varios iones, más posibilidades habrá de que precipiten sobre la superficie de la membrana.

Como resultado del paso de disolvente y del rechazo salino que tiene lugar durante el proceso de la ósmosis inversa, se producirá una acumulación de iones en las inmediaciones de la membrana. Este fenómeno, unido al empuje convectivo de la disolución por efecto de la presión, provocan que en la interfase membrana-fluido haya una concentración máxima de iones. En estas condiciones puede alcanzarse el límite de solubilidad de una o varias sales, favoreciendo el ensuciamiento de la membrana por la formación de incrustaciones.

Dada la importancia de los límites de solubilidad de las sales implicadas en el proceso de ensuciamiento, se ha optado por utilizar este parámetro como referencia para el cálculo de las concentraciones de carbonato cálcico y sulfato cálcico en los ensayos de ensuciamiento. Así, se utilizaron concentraciones de 0,5, 1 y 1,5 veces el límite de solubilidad de esas sales en la corriente de alimentación al sistema, en los ensayos en configuración plana.

La relevancia de las partículas coloidales en el desarrollo de procesos de ensuciamiento de membranas esta descrito abundantemente en la bibliografía (Zhu and Elimelech, 1997). Se ha comprobado que estas sustancias pueden formar flóculos sobre la superficie de la membrana, debido al empuje convectivo de la corriente de alimentación. Estos flóculos finalmente se acumulan formando una "torta" (*cake layer*) que origina una notable resistencia hidráulica, y por tanto se traduce en una pérdida en el rendimiento de la unidad.

Se utilizaron coloides de sílice comerciales (Aerosil®200, Degusta Cor., Akron, OH) ya que este tipo de coloides es muy usual en las aguas marinas y salobres (Zhu and Elimelech, 1997). Su suministro se realiza en forma de polvo y se empleó en los experimentos sin ningún tipo de tratamiento previo.

Mediante la realización de ensayos de ensuciamiento en condiciones controladas, se ha tratado de dar explicación a tales procesos. Se ha efectuado un seguimiento, en condiciones de laboratorio, de los efectos que la presencia de las sales y coloides tienen sobre la producción de permeado, y en otros parámetros fundamentales en la operación de planta, como son la conductividad del permeado o el factor de rechazo de sales. Esta metodología se ha apoyado en la inspección exhaustiva de la membrana sucia, mediante la realización de autopsias, una vez concluidas las pruebas de flujo.

Los experimentos se han realizado tanto en configuración plana como en espiral. Inicialmente se realizaron ensayos de ensuciamiento utilizando la célula de flujo.

Esta planta, descrita en el correspondiente apartado de metodología, utiliza fragmentos de membrana en configuración plana y permite obtener resultados de forma rápida y fiable, minimizando el gasto de membranas y reactivos. La gran versatilidad de este equipo lo hacen idóneo para ensayos que requieren afinar en el control de los principales parámetros de operación o incorporar unidades adicionales al esquema de proceso de la planta.

Los resultados de configuración plana, se complementaron con ensayos en configuración espiral. El hecho de que ésta sea la configuración utilizada en las plantas desaladoras de escala industrial, hace que los resultados de este capítulo puedan extrapolarse mejor a las condiciones de operación en plantas reales. Para ello, se utilizó la desaladora marca Maringo, que aloja membranas de 2540 pulgadas, y cuyo esquema de proceso se ha descrito en apartados anteriores.

#### **4.2.1. Ensuciamiento de membranas en configuración plana.**

---

Para la realización de los correspondientes ensayos se ha utilizado como corriente de alimentación al sistema una disolución de cloruro sódico de 32 g/L, por ser ésta la salinidad estándar de funcionamiento de las membranas según lo estipulado por el fabricante. A esta disolución se le han añadido los compuestos químicos estudiados ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  y Aerosil®200).

En el caso de las sales inorgánicas, se ajustaron sus concentraciones a 0,5, 1 y 1,5 veces su límite de solubilidad, teniéndose en cuenta el efecto de la fuerza iónica de las diferentes disoluciones y las condiciones de operación del sistema, con el fin de probar el efecto incrustante de disoluciones con diferentes estados de saturación de sales. Para la sílice coloidal se han utilizado concentraciones de 50 mg/L.

Estas disoluciones se han hecho circular, en circuito cerrado, a través de la superficie de la membrana. Las condiciones de operación se mantuvieron constantes durante un tiempo total de 50 horas en cada ensayo, para no producir variaciones en las condiciones hidrodinámicas del sistema.

De esta manera se ha podido estudiar de forma aislada la influencia de los compuestos anteriores, en concentraciones crecientes, o utilizando mezclas de ellos, sobre el proceso de ensuciamiento químico de las membranas.

Una vez finalizados los experimentos, las membranas fueron extraídas y sometidas a una profunda observación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS), así como por difracción de rayos X, al objeto de estudiar la naturaleza y el grado de ensuciamiento existente sobre la superficie de las membranas (de Roever and Huisman, 2007).

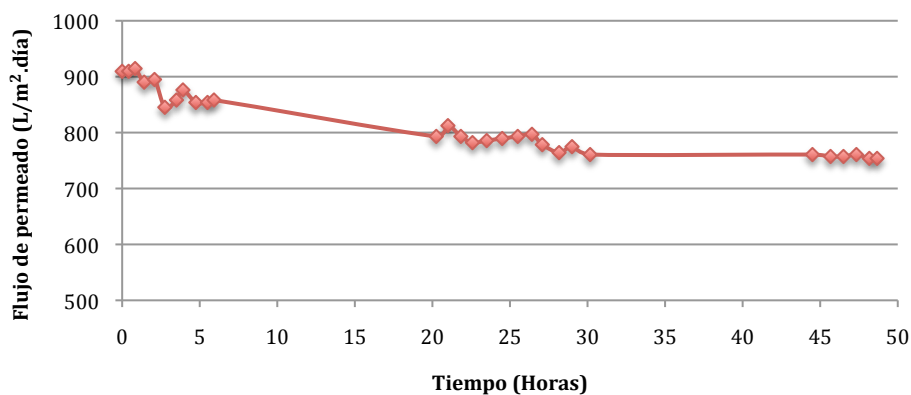
#### **4.2.1.1. Caracterización de la membrana limpia en configuración plana.**

La caracterización de la membrana limpia establece un punto de referencia para el análisis de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos, permitiendo además, reflejar las características de funcionamiento de la membrana en unas condiciones prefijadas.

Para ello, se realizó un ensayo en la célula de flujo, donde un fragmento de membrana limpia se puso en contacto con una disolución de cloruro sódico en las condiciones de operación marcadas por el fabricante de las membranas (32 g/L NaCl, 55,16 bares y 25°C). Durante el experimento se hizo un seguimiento del comportamiento del sistema y posteriormente se realizaron inspecciones superficiales de la membrana mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y difracción de rayos X.

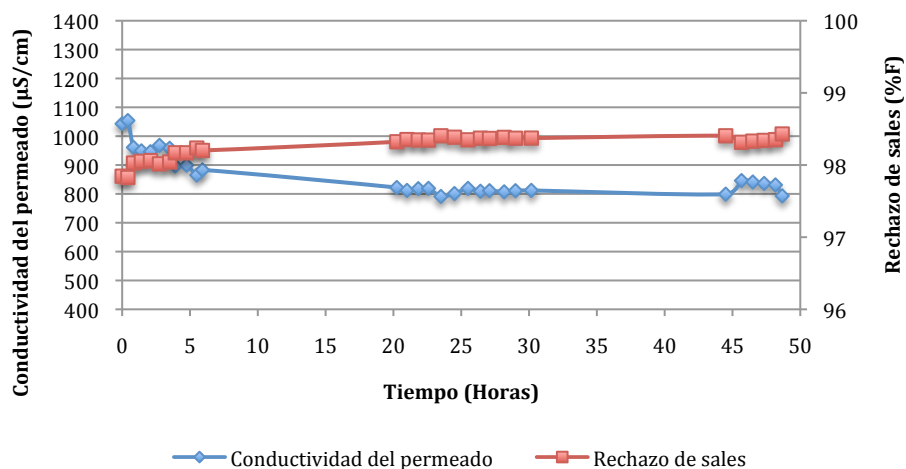
En la Figura 4.4 se muestra la evolución temporal del flujo de permeado en el ensayo de caracterización. Puede apreciarse un ligero descenso inicial del flujo que se corresponde con la fase de adaptación de la membrana, de 2-3 horas de duración, seguido de una segunda fase con una pendiente de caída más suave, durante el resto del ensayo. El primer periodo se corresponde con el tiempo de adaptación de la membrana a las nuevas condiciones de presión y salinidad, mientras que en la fase posterior se estabiliza el sistema.

Los caudales de permeado obtenidos en el experimento, una vez superado el periodo de adaptación, estuvieron entre 744 y 816 L/m<sup>2</sup>-día, por lo que se adecuan de forma muy aproximada a los resultados esperados, según las consideraciones teóricas dadas por el fabricante de las membranas (729,6 L/m<sup>2</sup>-día).



*Figura 4.4. Evolución del caudal de permeado normalizado en el ensayo de caracterización en configuración plana.*

---



*Figura 4.5. Evolución de la conductividad del permeado y del rechazo salino en el ensayo de caracterización en configuración plana.*

---

En cuanto a las características del agua producto, tras el periodo de adaptación de la membrana a las nuevas condiciones de operación, se produce una estabilización tanto de la conductividad del permeado como del rechazo salino, como puede observarse en la Figura 4.5, debido a que los procesos de separación y rechazo de la membrana son independientes de la conversión del sistema.

La Figura 4.6 muestra las micrográficas y microanálisis EDS asociados, realizados a fragmentos de una membrana sin uso (A), así como del ensayo de caracterización (B). Puede observarse como la superficie de las membranas de poliamida aromática presentan gran cantidad de rugosidades que pueden influir en fenómenos de ensuciamiento (Elimelech et al., 1997), debido a la formación de “huecos” donde se facilita la deposición de materiales. No obstante, la imagen B pone de manifiesto que el ensuciamiento producido sobre la membrana en el ensayo de caracterización es muy reducido.

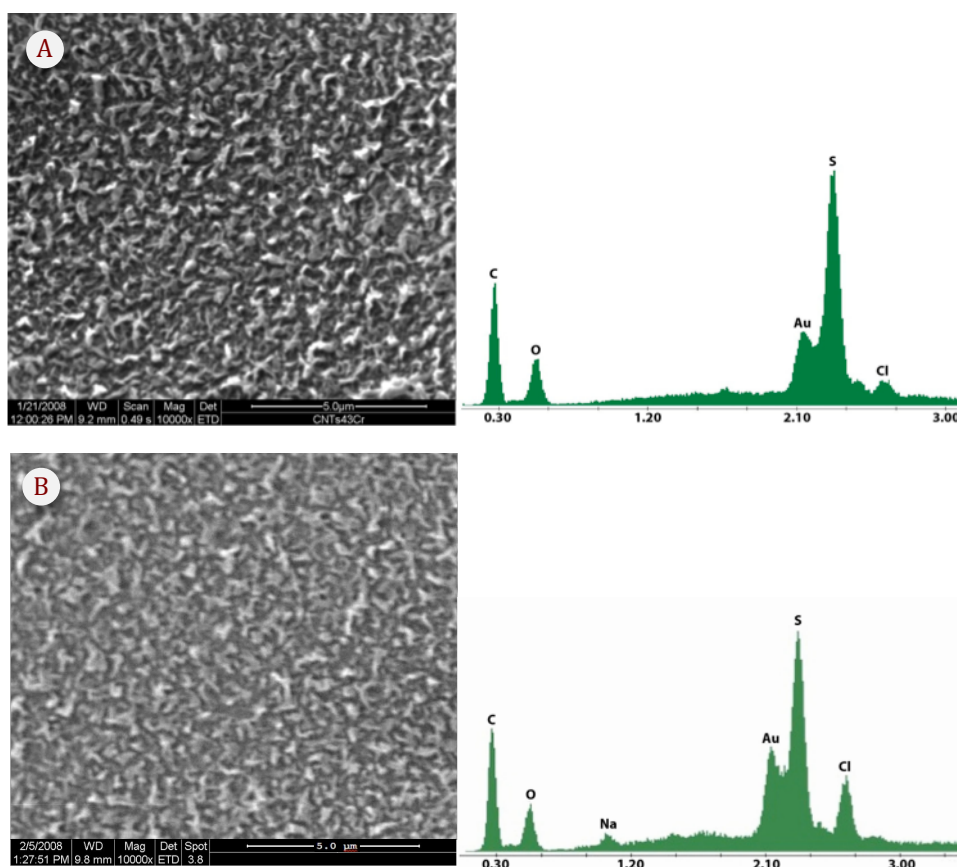


Figura 4.6. Micrografía SEM y análisis EDS asociado. Membrana sin uso (A) y membrana procedente del ensayo de caracterización (B).

Por otro lado, el microanálisis EDS revela algunos elementos fundamentales que están presentes en la estructura molecular de la poliamida aromática, como son el carbono, el oxígeno y el azufre. Cabe destacar que la relación C/O es elevada, situándose en valores cercanos a dos. Finalmente, el pico correspondiente al oro se debe a la utilización de este elemento en la preparación de las muestras, donde las membranas son pulverizadas con este metal para facilitar la conductividad superficial y ofrecer una correcta visualización en el microscopio electrónico.

#### **4.2.1.2. Ensuciamiento de la membrana por incrustación de sales.**

Una vez caracterizada la membrana, se procedió a la experimentación con disoluciones de las diferentes sales. Se realizaron ensayos de ensuciamiento con sulfato cálcico y carbonato cálcico utilizando, como se ha comentado, concentraciones de 0,5, 1 y 1,5 veces el límite de solubilidad de la sal en la corriente de alimentación del sistema.

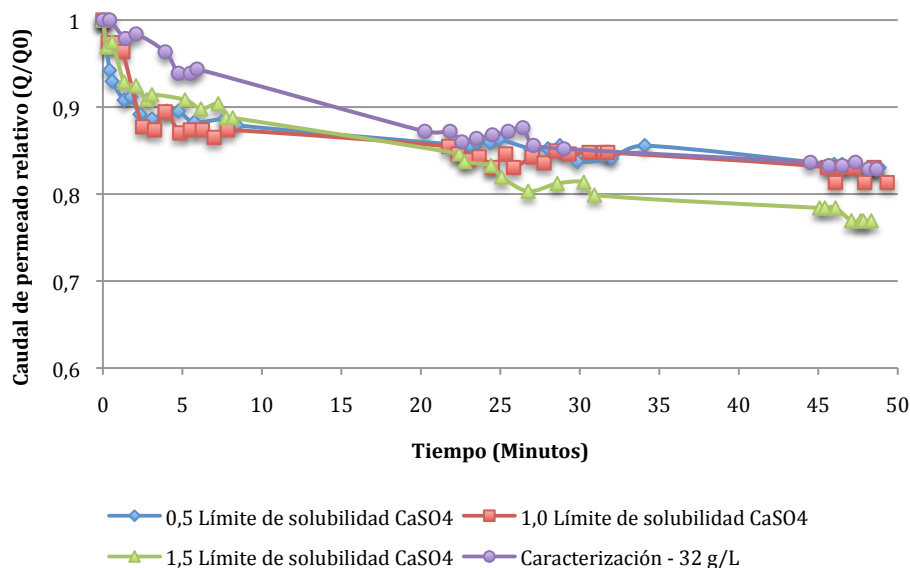
##### **A) Evolución del flujo de permeado.**

En la Figura 4.7, se muestra la evolución temporal del caudal relativo de permeado en ensayos con diferentes estados de saturación de sulfato cálcico. Puede observarse, al igual que en el ensayo de caracterización, una fase inicial de descenso de aproximadamente 4 horas, que se corresponde con la adaptación de la membrana, seguido de una segunda etapa con una pendiente de descenso más suave durante el resto del ensayo. La pérdida de caudal de permeado producido se debe a la reducción de la permeabilidad de la membrana debido a fenómenos de incrustación salina (Sablani et al., 2001) y depende tal y como se observa en la figura, de la concentración de sulfato cálcico en el agua de alimentación.

Cuando las concentraciones no superan el límite de solubilidad, producen un descenso inicial del caudal de permeado y una posterior estabilización del mismo. Por el contrario, cuando se trabaja con una concentración de este compuesto de 1,5 veces su límite de solubilidad, se aprecia un descenso en el caudal de permeado durante todo el ensayo, que se sitúa entorno al 5% con respecto a condiciones no sobresaturadas.



Puede considerarse por tanto, que para los ensayos con sulfato cálcico en el agua de alimentación, son necesarias condiciones de sobresaturación para observar una disminución de los caudales de producto, mientras que en estados no saturados, los resultados apenas se apartan del ensayo de caracterización.



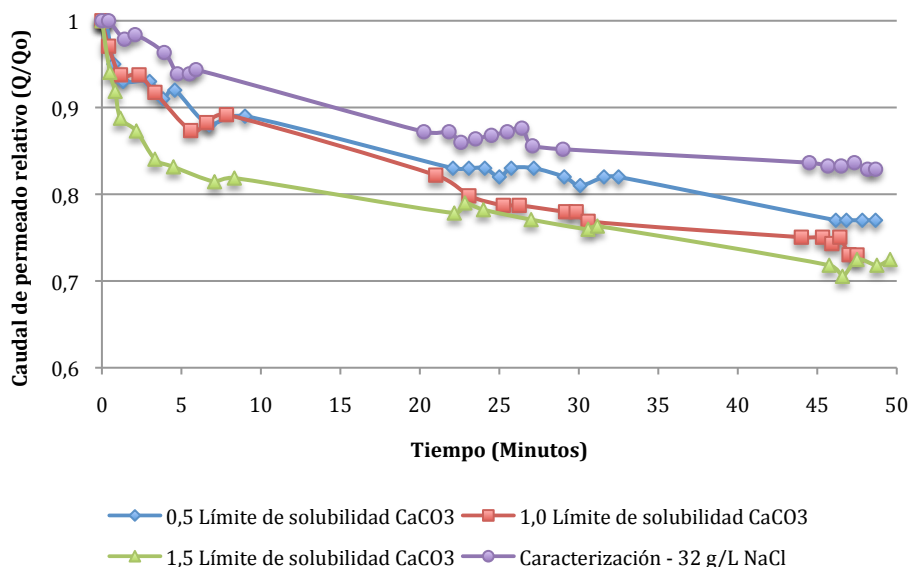
*Figura 4.7. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con diferentes estados de saturación de sulfato cálcico.*

En la Figura 4.8 se representa la evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con diferentes estados de saturación de carbonato cálcico. Al igual que en los ensayos anteriores, puede distinguirse una primera etapa de adaptación seguida de una estabilización del caudal de permeado.

La etapa de adaptación difiere de los ensayos con sulfato cálcico, de manera que en condiciones de sobresaturación, se produce una caída acusada del caudal de permeado durante el periodo de adaptación, que puede deberse a la rápida formación de una capa incrustante de naturaleza carbonatada, dada las altas concentraciones de sales existentes en las inmediaciones de la membrana (Tzotzi, Pahiadaki et al. 2007), por empuje convectivo de los componentes de la disolución sobre ésta.

La rapidez con que se forma la capa incrustante, determina la duración e intensidad de caída del flujo de permeado en el periodo de adaptación inicial y por tanto,

también puede explicar las diferencias detectadas en los tiempos de adaptación entre ensayos con diferentes estados de saturación de carbonato cálcico.



---

*Figura 4.8. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con diferentes estados de saturación de carbonato cálcico.*

---

En presencia de carbonato cálcico, se dan reducciones apreciables en los caudales de producto, en cualquier estado de saturación, intensificándose la caída de caudal al aumentar las concentraciones por encima del límite de solubilidad de la sal, lo que indica un mayor ensuciamiento de la membrana.

En comparación con los resultados registrados en el ensayo de caracterización (Figura 4.4), se observa que en todos los ensayos se han producido disminuciones apreciables en el caudal de permeado relativo. Esta pérdida de producción ha oscilado, a nivel cuantitativo, entre el 7,5% en condiciones subsaturadas y el 11,2% en condiciones sobresaturadas en carbonato cálcico.

A partir de la figura 4.9, en la que se representa la evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con diferentes estados de saturación de carbonato cálcico y sulfato cálcico en la alimentación, puede concluirse que aun con cantidades bajas de carbonato cálcico en la corriente de alimentación, se inducen descensos apreciables del caudal de permeado, y que estas reducciones son superiores a las registradas en los experimentos con sulfato cálcico.

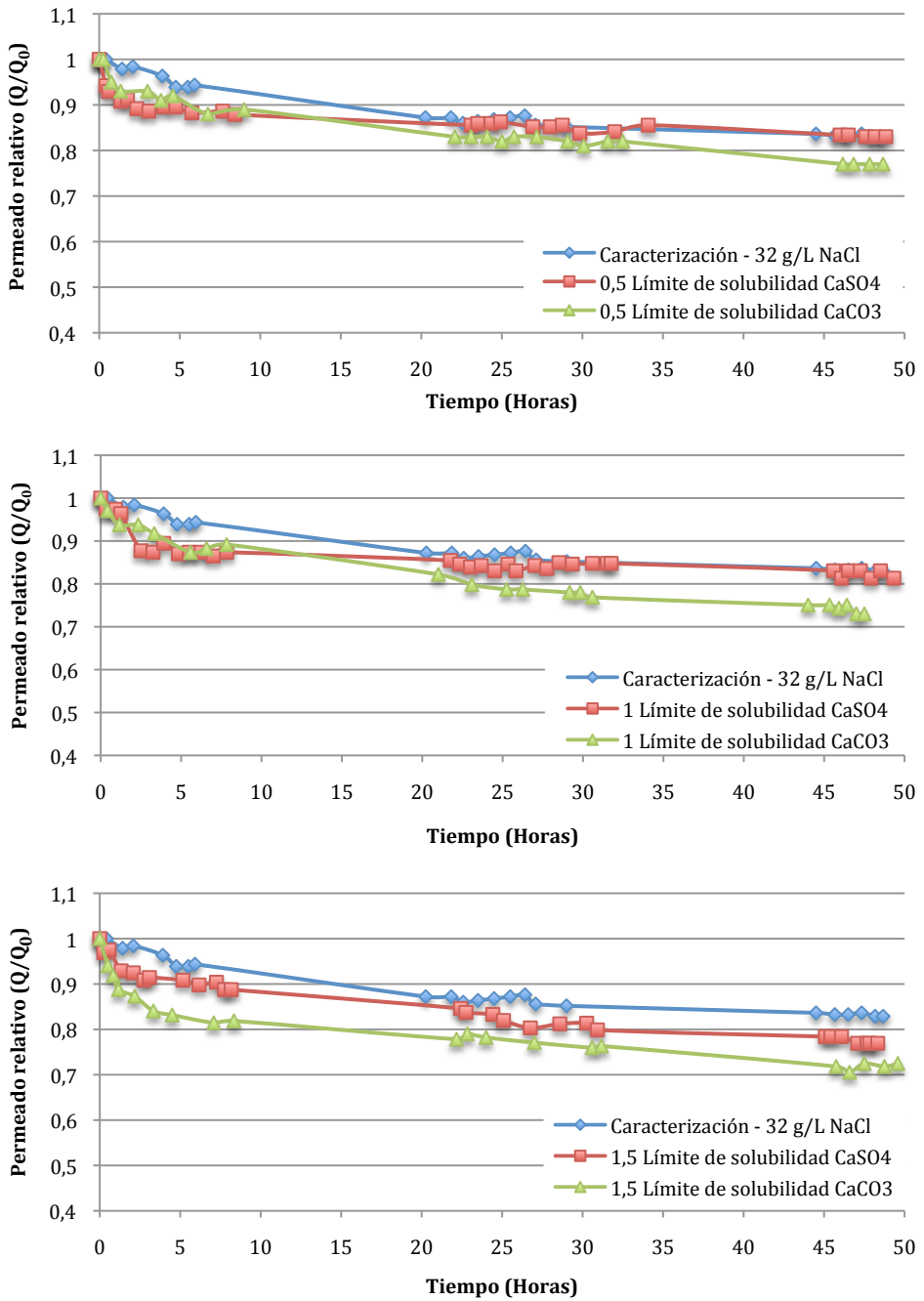


Figura 4.9. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con diferentes estados de saturación de carbonato cálcico y sulfato cálcico en la alimentación.

En estos resultados influye el hecho de que ambas sales poseen límites de solubilidad muy diferentes, siendo el sulfato cálcico mucho más soluble que el carbonato cálcico, con unos límites de solubilidad de 3,16 g/L y 0,03 g/L respectivamente, en las condiciones de operación del sistema.

En la tabla 4.2 se muestran los valores medios de conductividad en la corriente de alimentación y permeado, y el factor de rechazo salino medidos en los diferentes ensayos con carbonato cálcico y sulfato cálcico.

Estos resultados indican, por otro lado, que el proceso de ensuciamiento debido a la formación de incrustaciones salinas, no provoca en una pérdida en la capacidad de retención de sales, ya que el rechazo de sales en los diferentes ensayos se mantienen en unos valores muy parecidos a los registrados en el de caracterización (98,6 %). Por otro lado tampoco se ha detectado una relación de proporcionalidad entre el estado de saturación en sales empleado y los niveles de rechazo salinos.

*Tabla 4.2. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos con sulfato cálcico y carbonato cálcico en configuración plana.*

Ensayos con $\text{CaCO}_3$ y $\text{CaSO}_4$	$\Omega_A$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\Omega_P$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Rechazo (% F)
<b>0,5 · Límite de solubilidad <math>\text{CaCO}_3</math></b>	50650	687	98,6
<b>1 · Límite de solubilidad <math>\text{CaCO}_3</math></b>	49275	784	98,7
<b>1,5 · Límite de solubilidad <math>\text{CaCO}_3</math></b>	50975	724	98,6
<b>0,5 · Límite de solubilidad <math>\text{CaSO}_4</math></b>	51340	742	98,6
<b>1 · Límite de solubilidad <math>\text{CaSO}_4</math></b>	52300	788	98,5
<b>1,5 · Límite de solubilidad <math>\text{CaSO}_4</math></b>	51200	858	98,4

$\Omega_P$ : Conductividad del permeado,  $\Omega_A$ : Conductividad de la alimentación, %F: Rechazo de sales.

## **B) Inspección superficial de las membranas sucias, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva (EDS).**

Una vez realizados los ensayos de ensuciamiento con diferentes estados de saturación de sulfato cálcico y carbonato cálcico, se cortaron varios fragmentos de la membrana sucia y se procedió a su visualización en el microscopio electrónico de barrido.

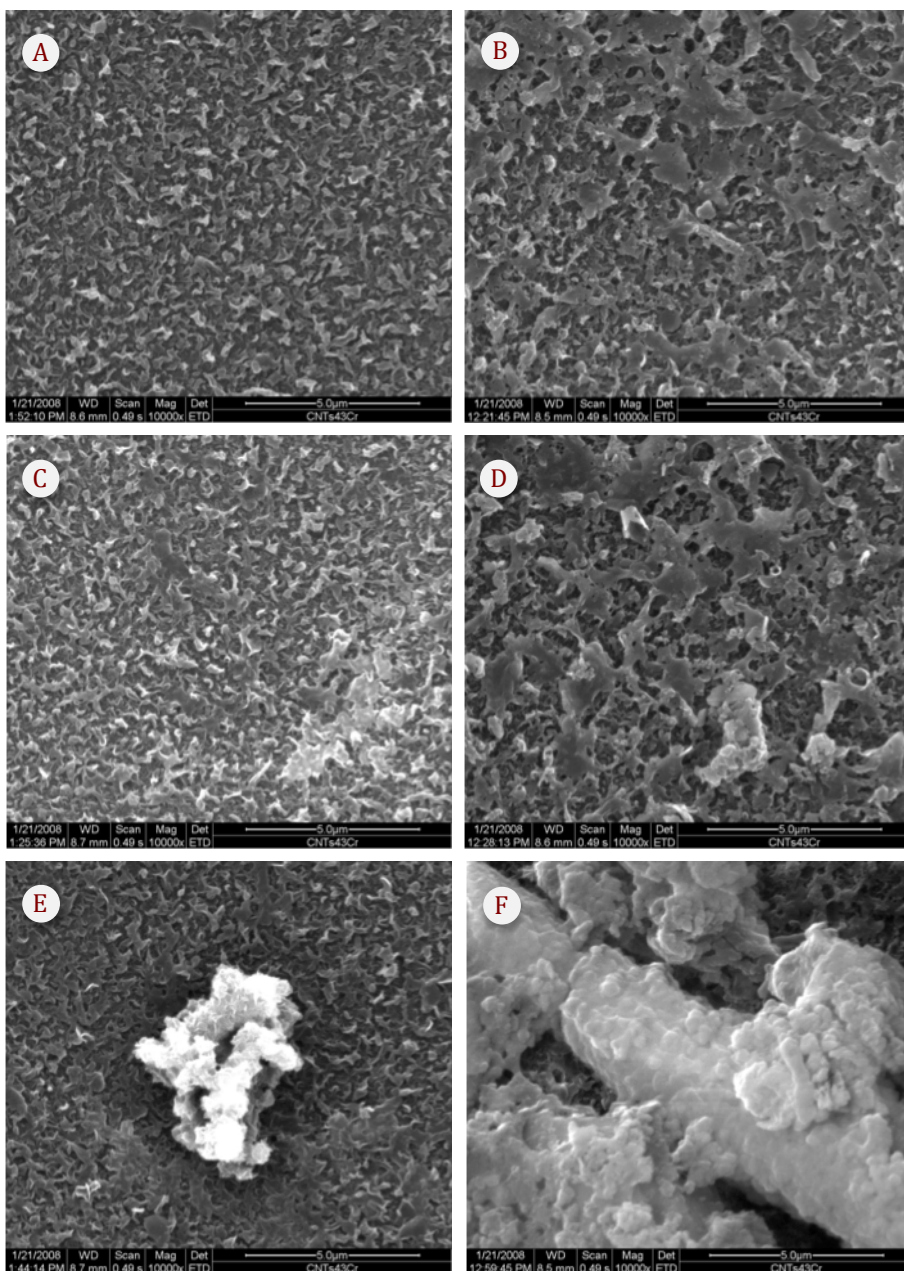
La Figura 4.10 recoge las micrografías SEM en los diferentes estados de saturación de las sales ensayadas. A medida que aumenta el estado de saturación en sales de la corriente de alimentación, se aprecia un mayor desarrollo de la capa de *fouling* depositada sobre la membrana. Mientras que en la membrana limpia pueden reconocerse las rugosidades características de su superficie (Figura 4.6), en las micrografías provenientes de los ensayos con carbonato cálcico y sulfato cálcico, aparece una capa formada por crecimientos cristalinos, que se hace más extensa y homogénea conforme la concentración de sales se acerca a su límite de solubilidad en la corriente de alimentación.

Esta relación de proporcionalidad entre el creciente estado de saturación de la corriente de alimentación, en los diferentes ensayos de ensuciamiento y la formación de incrustaciones salinas, es mas evidente en los ensayos con carbonato cálcico.

Para el sulfato cálcico no han sido detectadas incrustaciones de entidad en los ensayos donde no se supera el límite de solubilidad de la sal en la corriente de alimentación, obteniéndose en condiciones subsaturadas micrografías que muestran un ensuciamiento reducido (Figura 4.10A). Las micrografías realizadas sobre fragmentos de membrana provenientes del ensayo en condiciones sobresaturadas (Figura 4.10C), presentan una fina capa de *fouling* que cubre de manera bastante homogénea toda su superficie, y que a la vez, en determinados puntos puede producir la formación de precipitados de diferentes tamaños.

En el caso del carbonato cálcico, la observación de las micrografías y análisis EDS realizados sobre membranas provenientes de sus ensayos, muestran la presencia de incrustaciones carbonatadas de importancia en los tres estados de saturación estudiados (Figuras 4.10 B y D). El desarrollo de esta capa se va haciendo más intenso y homogéneo en los fragmentos de membrana que han estado en contacto con corrientes de alimentación más concentradas en carbonato cálcico (Figura 4.10D).

La deposición de sales inorgánicas sobre la superficie de la membrana origina crecimientos cristalinos importantes en determinados puntos, que pueden alcanzar cierta entidad (de Roever and Huisman, 2007). Estas formaciones pueden observarse en la figura 4.10 E y F y se detectaron tanto en la muestra que habría sufrido incrustaciones de carbonato cálcico, como en la de sulfato cálcico.



A: Condiciones subsaturadas de  $\text{CaSO}_4$ .

B: Condiciones subsaturadas de  $\text{CaCO}_3$ .

C: Condiciones sobresaturadas de  $\text{CaSO}_4$ .

D: Condiciones sobresaturadas de  $\text{CaCO}_3$ .

E: Precipitados de  $\text{CaSO}_4$ .

F: Precipitados de  $\text{CaCO}_3$ .

---

*Figura 4.10. Micrografías SEM de los ensayos con  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$  (10000x).*

---

El tamaño de estos precipitados también depende del tipo de sal precipitada, de manera que en el caso del sulfato cálcico, los cristales son más pequeños, mientras que en los ensayos con carbonato cálcico se identificaron formaciones mayores, como puede observarse en la figura 4.10 F.

En la figura 4.11 se recogen los microanálisis EDS puntuales realizados a las deposiciones detectadas en diferentes muestras provenientes de los ensayos de ensuciamiento con carbonato cálcico y sulfato cálcico.

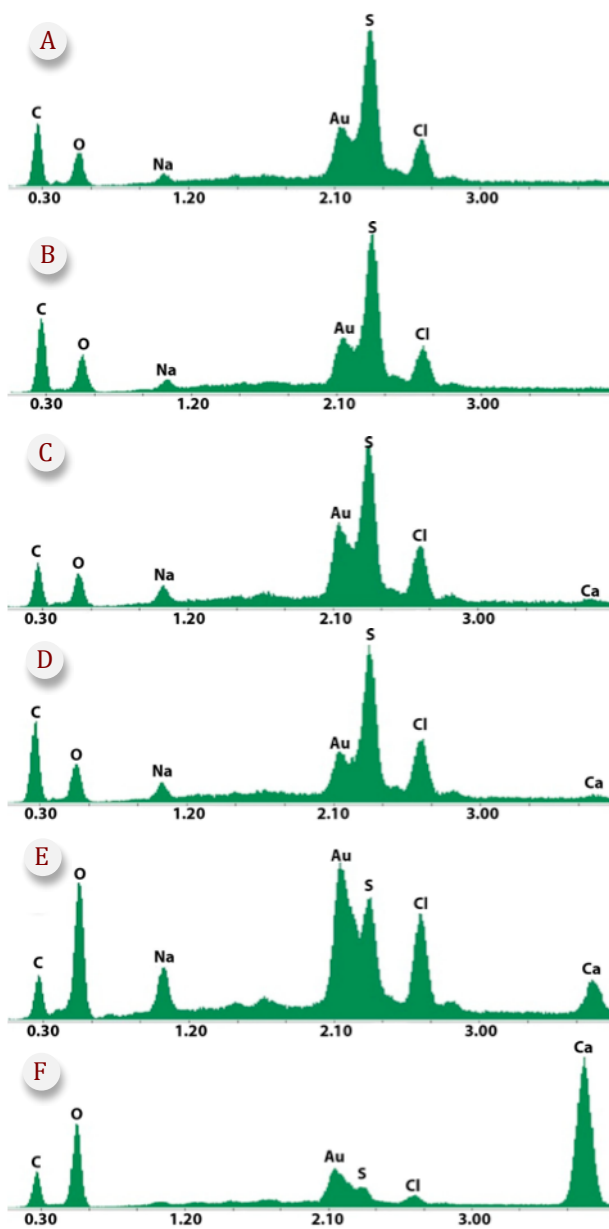
El detector de energía dispersiva es capaz de capturar los rayos X generados en la superficie de la muestra, recibiendo señal desde una profundidad de entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Debido a esto, los espectros EDS no solamente reflejan la composición de la capa de *fouling* depositada, sino que también registran los elementos presentes en las capas más superficiales de la membrana. Como la capa activa de poliamida aromática es extremadamente fina (0,2-0,5  $\mu\text{m}$ ), el espectro también muestra la composición de la polisulfona subyacente.

Teniendo esto en cuenta, en el espectro EDS existen una serie de picos característicos que se corresponden con la composición de la membrana. Así, la importante presencia de azufre se explica por la existencia de este elemento en la polisulfona, mientras que el carbono y el oxígeno también provienen en parte de la estructura de la membrana.

Para diferenciar el origen del carbono y el oxígeno registrados, puede utilizarse la relación C/O, ya que en las membranas limpias esta relación es alta (superior a 1,8), y va descendiendo conforme se van desarrollando incrustaciones de carbonato cálcico y sulfato cálcico, llegando hasta un valor cercano a 0,4.

Por otro lado, el pico del oro proviene de la metalización de la muestra, previamente a su visualización, con el fin de incrementar la conductividad superficial, mejorando la calidad de la imagen en el microscopio electrónico.

La identificación de otros elementos en los análisis EDS prueban la existencia de suciedad sobre la membrana. Este es el caso de los picos de sodio y cloro y especialmente la aparición de calcio, ya que estos elementos no se encuentran en la estructura de la membrana.



A: Condiciones subsaturadas de  $\text{CaSO}_4$ .

B: Condiciones subsaturadas de  $\text{CaCO}_3$ .

C: Condiciones sobresaturadas de  $\text{CaSO}_4$ .

D: Condiciones sobresaturadas de  $\text{CaCO}_3$ .

E: Precipitados de  $\text{CaSO}_4$ .

F: Precipitados de  $\text{CaCO}_3$ .

*Figura 4.11. Análisis EDS de los ensayos con  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$ .*



Se realizaron análisis EDS puntuales sobre los crecimientos cristalinos existentes en los ensayos con sobresaturación de sales. Pudo observarse un cambio importante en la relación entre los diferentes picos en estos espectros, ya que el gran desarrollo de formaciones cristalinas apantallan la señal proveniente de la membrana subyacente y por lo tanto, muestran una gran riqueza en calcio y una relación C/O baja.

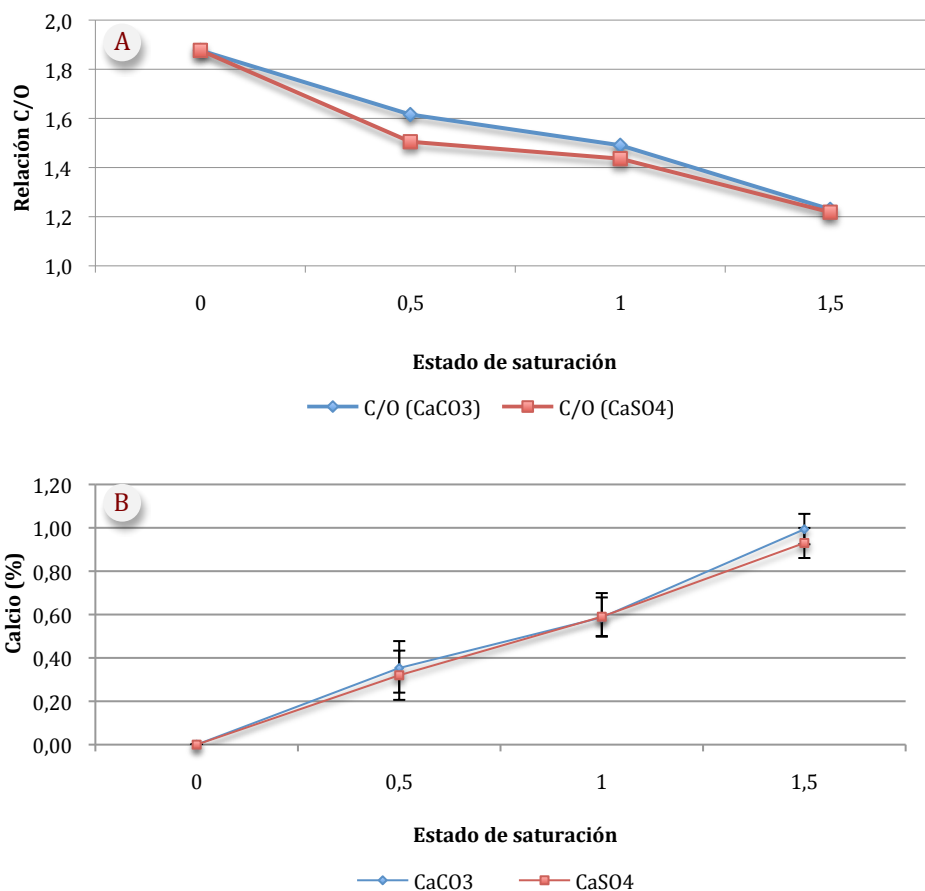
Las figuras 4.11A y 4.11B muestran los picos correspondientes a los distintos elementos encontrados en los precipitados depositados en la membrana en condiciones de subsaturación.

En la figura 4.11E se muestra en análisis EDS puntual realizado a un agregado de sulfato cálcico (representado en la micrografía de la figura 4.10E). Este análisis muestra que los agregados sulfatados presentan bajas relaciones C/O (entorno a 0,5) y una presencia de calcio importante (superior al 4%), en comparación con los resultados obtenidos con análisis EDS no puntuales en membranas provenientes de ensayos en condiciones sobresaturadas de esta sal. Estos resultados y la importante presencia de cloro y sodio, nos indica que el proceso de formación de estos cristales de sulfato cálcico implica también de forma conjunta, la precipitación de cloruro sódico.

Igualmente, los análisis EDS puntuales (Figura 4.11F) realizados a los crecimientos cristalinos presentes en los fragmentos de membrana procedentes de ensayos en condiciones sobresaturadas en carbonato cálcico que se muestran en la Figura 4.10F, también presentan bajas relaciones C/O (sobre 0,6) y una alta presencia de calcio, que en este caso han sido superiores al 20%, lo que indica el importante desarrollo de estas formaciones carbonatadas. Este elevado crecimiento cristalino explica la escasa presencia de azufre que muestra el correspondiente análisis EDS, pues la señal de este elemento, presente en la estructura molecular de la poliamida aromática, se ve apantallada por el crecimiento de los cristales carbonatados suprayacentes.

Las condiciones anteriores, también pueden indicarnos que estos crecimientos cristalinos se forman por la precipitación de carbonato cálcico y que además poseen una composición más homogénea que en el caso de las estructuras cristalinas encontradas en los ensayos con sulfato cálcico, ya que la presencia de sodio y cloro es aquí muy inferior.

La Figura 4.12A muestra la relación C/O superficial de aquellas membranas que han trabajado en diferentes condiciones de saturación de sulfato cálcico y carbonato cálcico. Puede observarse como una mayor presencia de las sales estudiadas en la corriente de alimentación al sistema, se traduce en una reducción de la relación C/O sobre la superficie de la membrana sucia como consecuencia de la deposición de carbonato cálcico y sulfato cálcico.



*Figura 4.12. Relación C/O (A) y porcentaje en peso de calcio (B) en ensayos con diferentes estados de saturación  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$ , obtenidos mediante análisis EDS.*

En cuanto a la presencia de calcio, la Figura 4.12B muestra como la abundancia de este elemento sobre la membrana mantiene una relación positiva con su concentración en el agua de alimentación, de tal manera que puede concluirse que el calcio presente sobre la membrana procede de la deposición de las sales disueltas en la corriente de entrada, ya que este elemento no está presente en la estructura molecular de la poliamida aromática.

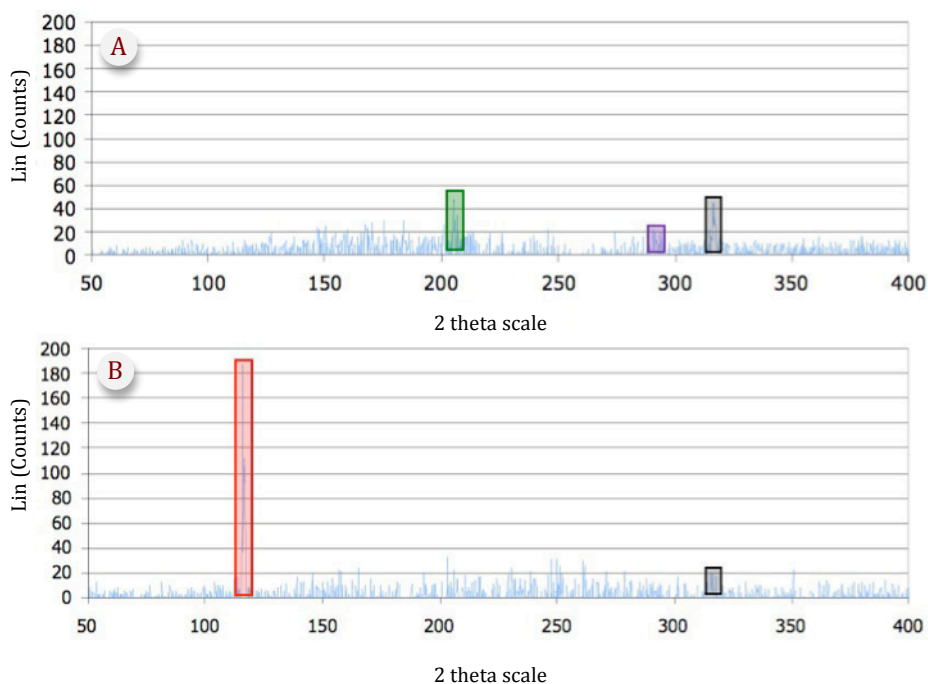
### **C) Inspección superficial de las membranas mediante Difracción de Rayos X (DRX).**





Para tener un conocimiento mas pormenorizado de la naturaleza cristalográfica de las incrustaciones, se han realizado análisis de difracción de rayos X sobre fragmentos de membrana que han sufrido ensuciamiento en los diferentes ensayos con sulfato cálcico y carbonato cálcico (Pontié et al., 2005).

La Difracción de Rayos X realizada sobre una muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas, puesto que los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico.

La Figura X.10 muestra los difractogramas elaborados a partir de los análisis. Puede observarse como en las muestras que estuvieron en contacto con sulfato cálcico (Figura X.10B) se detecta la presencia de yeso ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ), mientras que en aquellas que provenían de ensayos con carbonato cálcico (Figura X.10A) existen cristales de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y monohidrocalcita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Son éstas, por tanto, las principales formas mineralógicas en las que precipita el sulfato cálcico y el carbonato cálcico respectivamente, sobre la superficie de la membrana, en las condiciones de operación estudiadas.

Además, la menor abundancia de la calcita, en comparación con la importante presencia de yeso en sus correspondientes difractogramas, se debe a la escasa concentración de carbonato cálcico en el agua de alimentación (0,03 g/L en condiciones de sobresaturación), en comparación con el ensayo en condiciones sobresaturadas en sulfato cálcico (3,16 g/L), dada la gran diferencia entre los límites de solubilidad de ambas sales, además del efecto apantallador de la halita ( $\text{NaCl}$ ).



-  Halite, syn – NaCl – WL: 1,5406 – Cubic- a5,64020 – b5,64020 – c5,64020 – S-Q 2,4%
-  Gypsum –  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  – WL: 1,5406 – Monoclinic- a 10,47000 – b15,15000 – c6,28000 – S-Q 11,8%
-  Calcite –  $\text{CaCO}_3$  – WL: 1.5406 – Hexagonal (Rh) – a 4.99000 – b 4.9000 – c 17.00200 – S-Q 7,2%
-  Monohydrocalcite –  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})$  – WL: 1.5406 – Hexagonal – a 10.55360 – b 10.55360 – c 7.54460 – S-Q 38.2%

*Figura 4.13. Análisis mediante Difracción de Rayos X. Membranas provenientes de ensayos en condiciones sobresaturadas en  $\text{CaCO}_3$  (A) y en  $\text{CaSO}_4$  (B)*

#### **4.2.1.3. Ensuciamiento coloidal de la membrana.**

En este apartado se efectúa una evaluación de la influencia de las sustancias coloidales de naturaleza silíceas (Aerosil®200) en el proceso de ensuciamiento de las membranas en configuración plana. Se realizaron ensayos de ensuciamiento utilizando el coloide de manera aislada y en combinación con sales inorgánicas disueltas en condiciones sobresaturadas. Inicialmente se realizó un experimento con 50 mg/L de Aerosil®200 y posteriormente se probaron mezclas del coloide con

carbonato cálcico y sulfato cálcico en concentraciones de 1,5 veces su límite de solubilidad, en las condiciones de operación del sistema.

#### A) Evolución del flujo de permeado.

En la figura 4.14 se representa la evolución del caudal relativo de permeado en ensayos donde la membrana se puso en contacto con corrientes de alimentación de cloruro sódico cargadas con coloides inorgánicos de naturaleza silíceá (Aerosil®200) por un lado y con el coloide y las sales estudiadas (sulfato cálcico y carbonato cálcico) por otro. El comportamiento general del sistema se asemeja a lo descrito con anterioridad, con una primera etapa de adaptación, cuya caída de caudal se hace especialmente intensa en el ensayo con presencia de carbonato cálcico, seguido de una fase mas estable.

De los resultados obtenidos (Figura 4.14) se desprende que la presencia de sílice coloidal tiene una gran influencia en la reducción del flujo de permeado, pues la pérdida de caudal por efecto del ensuciamiento coloidal fue de un 16,9 %, con respecto al ensayo sin coloides, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (Wang and Tarabara, 2007).

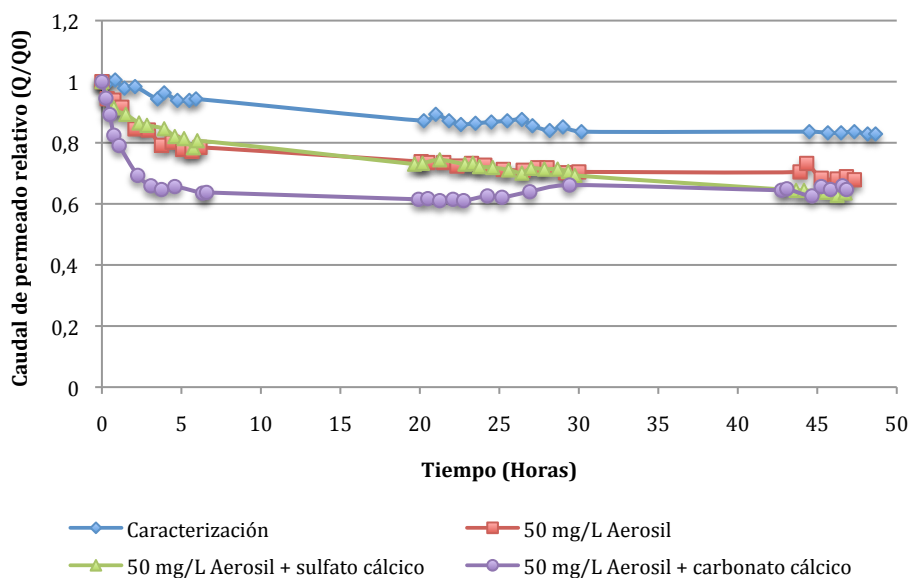


Figura 4.14. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con Aerosil®200 y mezclas de Aerosil®200 con sulfato cálcico y carbonato cálcico.

La importante disminución en la producción de permeado, como consecuencia de la presencia de sustancias coloidales, puede explicarse por el empuje convectivo de la sílice coloidal hacia la membrana, por efecto de la presión, lo que se traduce en la formación de flóculos que finalmente se acumulan formando una “torta” (*cake layer*) que origina una notable resistencia hidráulica (Zhu and Elimelech, 1997).

Por otro lado, la presencia de carbonato cálcico o sulfato cálcico en condiciones de sobresaturación, acompañadas de la carga coloidal, se tradujo en una reducción de caudal de permeado relativo del 7,2 %, en comparación con los datos obtenidos en el ensayo con coloides pero sin la presencia de éstas sales.

En la tabla 4.3 se representan los valores medios de conductividad en las corrientes de permeado y alimentación, así como el factor de rechazo salino en los ensayos con coloides y con combinaciones de coloides y sales . Los resultados obtenidos indican que a pesar de la pérdida de caudal que se produce tanto por el ensuciamiento coloidal, como el combinado (sales y coloides), la selectividad de la membrana apenas se ve afectada. Si tenemos en cuenta que en el experimento de caracterización el rechazo de sales fue del 98,6 %, los valores obtenidos en los ensayos con coloides suponen una pérdida de entre 0,6-2,1 % en el rechazo de sales de la membrana.

---

*Tabla 4.3. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos con sulfato cálcico y carbonato cálcico en configuración plana.*

---

Ensayos con Aerosil®200	$\Omega_A$ ( $\mu S/cm$ )	$\Omega_P$ ( $\mu S/cm$ )	Rechazo (% F)
50 mg/L Aerosil	52200	1052	97,98
50 mg/L Aerosil + sulfato cálcico	52600	1102	97,90
50 mg/L Aerosil + carbonato cálcico	52500	1853	96,47

$\Omega_P$ : Conductividad del permeado,  $\Omega_A$ : Conductividad de la alimentación, %F: Rechazo de sales.

La presencia de sulfato cálcico en la corriente de alimentación, en combinación con el Aerosil®200, no influye de manera significativa en la reducción del rechazo salino, ya que mantiene un porcentaje de rechazo muy similar al registrado en ausencia de sales. Sin embargo, el experimento con Aerosil®200 y carbonato cálcico

registró unos valores de rechazo salino menores, con una pérdida del 1,5 %, con respecto al ensayo con coloides.

#### B. Inspección superficial de las membranas sucias mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva (EDS).

Mediante la utilización del microscopio electrónico de barrido se procedió a visualizar fragmentos de membrana provenientes de los ensayos con Aerosil®200, con el objetivo de identificar el tipo de ensuciamiento producido, evaluando a la vez su grado de desarrollo y su composición química. La Figura 4.15 representa una micrografía (SEM) y su análisis de energía dispersiva (EDS), realizada a una muestra de membrana que estuvo en contacto con una disolución con 32g/L de cloruro sódico y 50 µg/L de Aerosil®200.

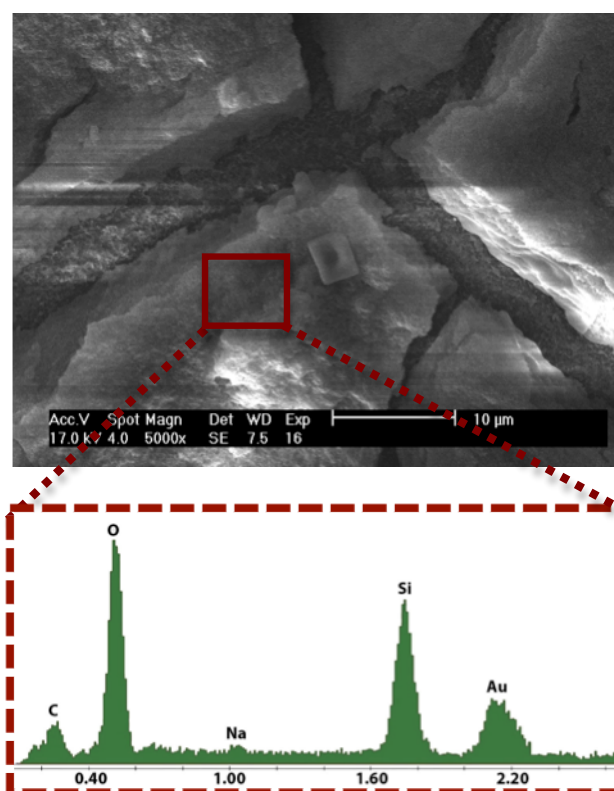
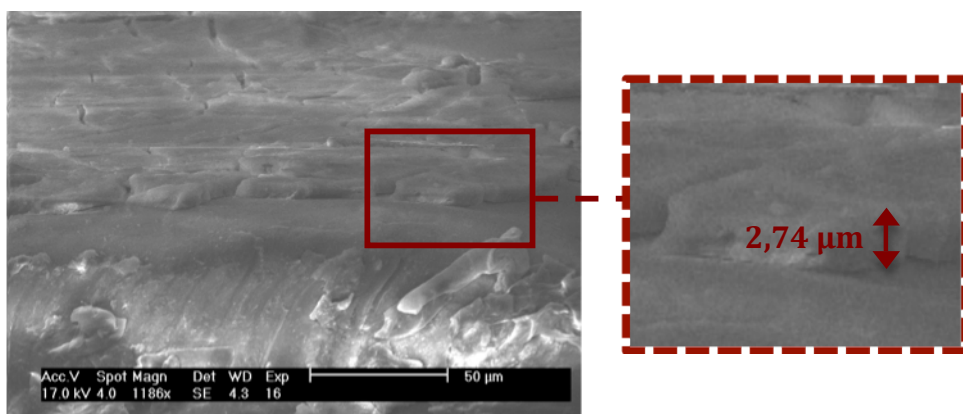


Figura 4.15. Micrografía SEM y análisis EDS asociado, procedente del ensayo con 32 g/L de NaCl y 50 mg/L de Aerosil®200 en la corriente de alimentación.

Puede observarse una importante capa de *fouling* que tapiza gran parte de la superficie de la membrana, formando una “torta” de material coloidal. La naturaleza silíceo de esta capa, queda demostrada por el análisis EDS, en el que puede observarse una significativa presencia de oxígeno y silicio, de tal manera que a nivel cuantitativo, constituyen el 73,1% de los elementos detectados sobre la superficie de la membrana (porcentaje en peso de Si y O superficial, obtenidos mediante análisis de energía dispersiva). Los análisis EDS realizados sobre fragmentos de membranas, donde además de Aerosil®200, existía carbonato o sulfato cálcicos en la corriente de alimentación, no han permitido la detección de los elementos presentes en estas dos sales, debido posiblemente a que la gran abundancia de sílice coloidal depositada, produce un efecto de apantallamiento.

Mediante micrografía de corte transversal, realizada en el microscopio electrónico de barrido (SEM), y que se muestra en la Figura 4.16, se ha podido hacer una estimación del grosor de la capa de *fouling* coloidal depositado sobre la membrana, que llegó a alcanzar los 2,74  $\mu\text{m}$ . Esto provoca una importante reducción en la permeabilidad de la membrana y por tanto, explica la intensa caída de los flujos de permeado relativo en los ensayos con presencia de Aerosil®200, que se muestran en la figura 4.14.



---

*Figura 4.16. Micrografía transversal. Ensayo de ensuciamiento con Aerosil®200.*

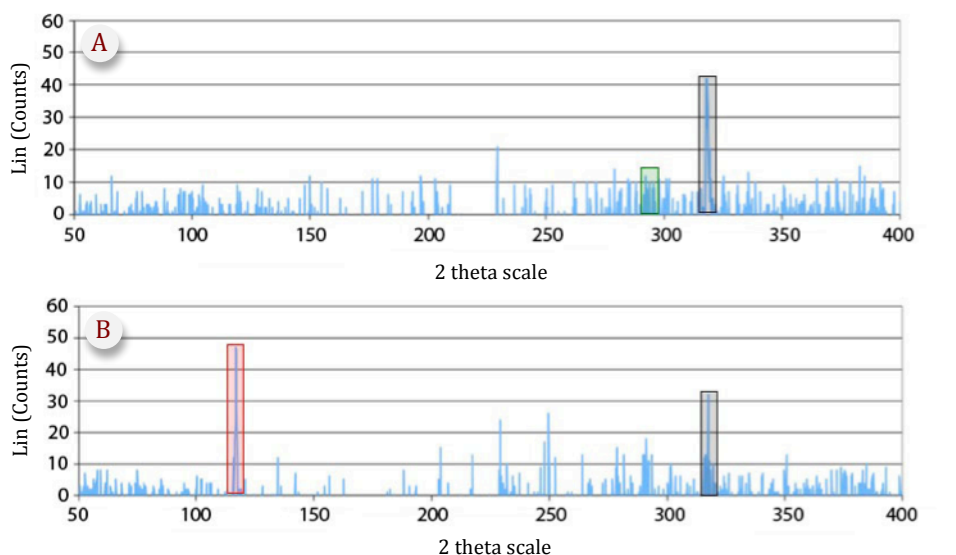
---


### **C. Inspección superficial de las membranas mediante Difracción de Rayos X (DRX).**


Los análisis de difracción de rayos X efectuados sobre fragmentos de membrana provenientes de ensayos con Aerosil®200 y en condiciones sobresaturadas en sulfato cálcico y carbonato cálcico, están representados en la Figura 4.17.



Inicialmente podría destacarse que no se ha encontrado en los difractogramas la presencia de sílice coloidal, lo que nos indica que estos depósitos, confirmados mediante los análisis anteriores (SEM y EDS), corresponden a formas amorfas de óxido silícico que no son detectables por difracción de rayos X.



 Halite, syn – NaCl – WL: 1,5406 – Cubic– a5,64020 – b5,64020 – c5,64020 – S-Q 2,4%

 Gypsum –  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  – WL: 1,5406 – Monoclinic– a 10,47000 – b15,15000 – c6,28000 – S-Q 11,8%

 Monohydrocalcite –  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})$  – WL: 1.5406 – Hexagonal – a 10.55360 – b 10.55360 – c 7.54460 – S-Q 38.2%

*Figura 4.17. Análisis mediante Difracción de Rayos X. Membranas provenientes de ensayos con Aerosil®200 y condiciones sobresaturadas en  $\text{CaCO}_3$  (A) y  $\text{CaSO}_4$  (B).*

En lo que respecta a la precipitación de las sales presentes en el agua de aporte, puede concluirse que la existencia de sulfato cálcico en condiciones de sobresaturación, se traduce en formación de incrustaciones yesíferas ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ), sobre la membrana. Sin embargo, la presencia de carbonato cálcico no se ha reflejado en la existencia clara de precipitados detectables mediante difracción de rayos X, posiblemente debido a la baja concentración de estas sales en la corriente de alimentación (0,03 g/L) y el efecto de apantallamiento producido por la presencia de halita y sobre todo de sílice coloidal.

#### **4.2.2. Ensuciamiento de membranas en configuración espiral.**

---

Una vez estudiados los efectos del carbonato cálcico, del sulfato cálcico y del Aerosil®200 en la formación de incrustaciones en configuración plana, procede evaluar la influencia de estas sales y coloides en el proceso de ensuciamiento, en condiciones de operación similares a las existentes en plantas desaladoras de tamaño industrial. Para ello, se efectuaron varios ensayos en configuración espiral y utilizando como corriente de alimentación, un agua de mar real.

Estos experimentos se realizaron en la planta piloto de la marca Maringo, modelo Junior-100, utilizando membranas de 2540 pulgadas. Se utilizó un agua de mar captada mediante sondeo, proveniente de la Planta de Cultivos Vivos Marinos, situada en el Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (C.A.S.E.M.).

Para provocar el ensuciamiento de las membranas por la incrustación de sales, se añadió al tanque pulmón una cantidad de carbonato cálcico o sulfato cálcico equivalente a su límite de solubilidad, en las condiciones de operación del sistema. En el caso del material coloidal, se adhirieron 10, 50 y 100 mg/L de Aerosil®200.

Estas soluciones se hicieron circular en circuito cerrado durante un periodo de tiempo de 250 horas en cada ensayo. Durante este periodo se procedió a controlar y registrar los principales parámetros de operación, como son la temperatura, la producción de permeado y la conductividad de las corrientes de permeado y rechazo.

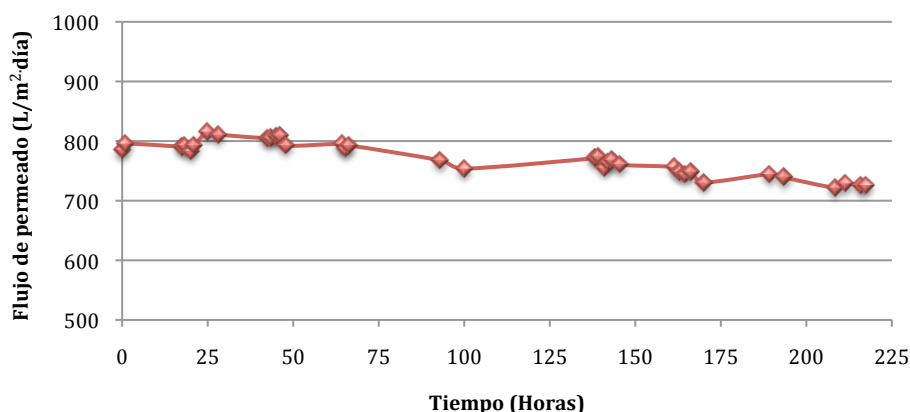
Tras la realización de los ensayos de ensuciamiento, se realizó una autopsia de la membrana sucia, para conocer en detalle la distribución y naturaleza de las incrustaciones producidas.

##### **4.2.2.1. Caracterización de la membrana limpia en configuración espiral.**

Este ensayo sirvió como blanco para poder comparar los datos obtenidos en el mismo, con los resultados de los ensayos realizados con sales y también en configuración espiral. Durante el experimento se recirculó el agua de pozo en circuito cerrado, sin adicionar ningún otro componente.

Se utilizó una membrana nueva, operándose en las condiciones marcadas por el fabricante, esto es, una presión de 55,16 bares y una temperatura de 25 °C. A continuación se inspeccionó la membrana al microscopio electrónico de barrido, realizándose fotografías SEM y análisis EDS de su superficie. Los resultados obtenidos mediante microscopía son muy similares a los reflejados en el ensayo de caracterización en configuración plana (Figura 4.6).

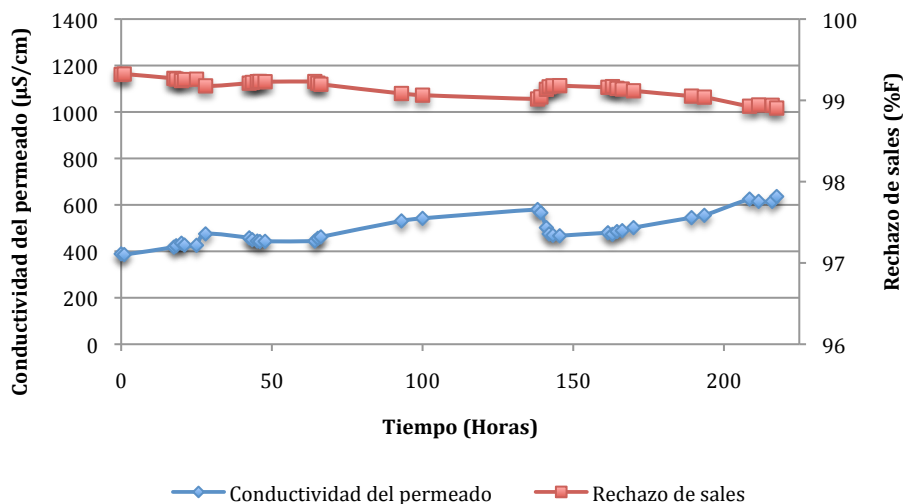
En la figura 4.18 se recoge la evolución del flujo de permeado normalizado durante esta prueba. Como puede observarse, la producción de permeado se mantuvo muy estable durante las primeras 65 horas de ensayo, manteniendo un flujo máximo en torno a los 805 L/m<sup>2</sup>-día. A partir de este punto, la producción descendió de manera muy suave hasta la finalización del experimento, donde el flujo se estabilizó en 725 L/m<sup>2</sup>-día. Los datos de producción de permeado obtenidos en este ensayo, tras el periodo de adaptación de la membrana, se adecuan bastante bien a las estimaciones teóricas dadas por el fabricante de las membranas (729,6 L/m<sup>2</sup>-día).



*Figura 4.18. Evolución del caudal de permeado normalizado en el ensayo de caracterización en configuración espiral.*

Los resultados de conductividad del permeado y del rechazo salino durante la caracterización (Figura 4.19), confirman una buena selectividad de la membrana. Según estos resultados, el factor de rechazo de sales osciló entre el 99,3% inicial y el 99% al final del ensayo. Como el mínimo rechazo de sales teórico es del 99% y la salinidad del agua de alimentación estaba ligeramente por encima del estándar (37

g/L), puede afirmarse que la membrana funcionó dentro de los límites marcados por el fabricante.



---

*Figura 4.19. Evolución de la conductividad del permeado y el rechazo salino en el ensayo de caracterización en configuración espiral.*

---

#### **4.2.2.2. Ensuciamiento de la membrana por incrustación de sales.**

Posteriormente a la caracterización de la membrana limpia, se procedió de realizar ensayos de ensuciamiento con sulfato cálcico y carbonato cálcico, ajustando las concentraciones de estas sales a su límite de solubilidad en el tanque pulmón del sistema.

##### **A) Evolución del flujo de permeado.**

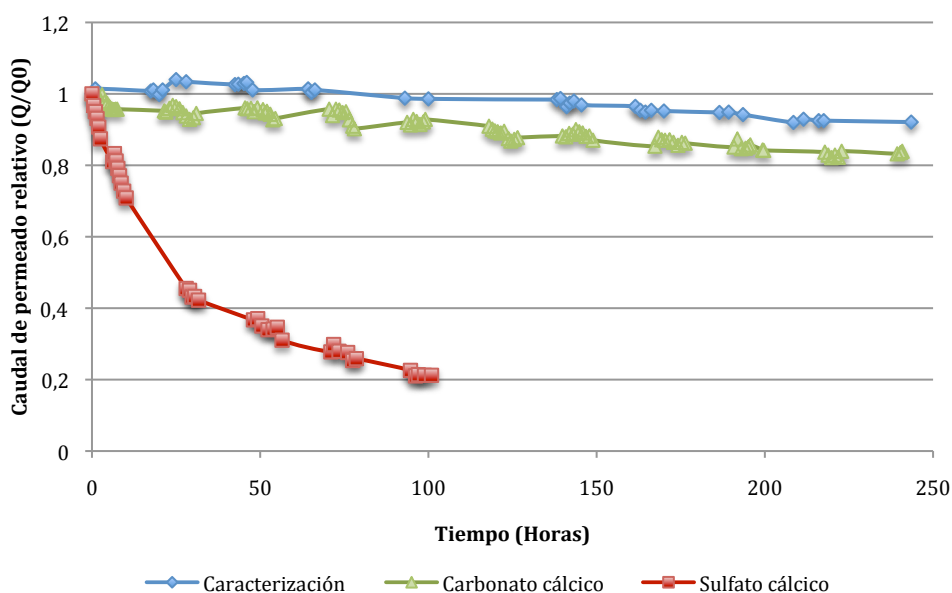
En la figura 4.20 se muestra la evolución del caudal relativo de permeado en ensayos con carbonato cálcico y sulfato cálcico. Las concentraciones utilizadas fueron equivalentes a los límites de solubilidad de las sales en la corriente de alimentación.

En las inmediaciones de la membrana la concentración de iones se incrementa considerablemente debido a la acumulación del rechazo salino. Debido a esto, en la

interfase membrana-fluido se da una concentración máxima de iones y por tanto, se favorece la precipitación de sales al sobrepasarse sus límites de solubilidad.

En comparación con los resultados observados en el ensayo de caracterización, se registró una disminución del caudal de permeado relativo en los experimentos en condiciones sobresaturadas de sales, lo que indica la formación de incrustaciones salinas.

En el ensayo con carbonato cálcico, puede distinguirse una primera etapa de adaptación de la membrana, durante las tres primeras horas del experimento, seguida de una estabilización del caudal del permeado. Durante el resto del ensayo, la producción presentó una pendiente de descenso suave. La caída total en la producción de permeado durante el ensayo con carbonato cálcico fue del 16 %.



*Figura 4.20. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos con carbonato cálcico y sulfato cálcico en configuración espiral.*

Durante el experimento con sulfato cálcico, se registró una drástica caída del caudal de permeado en las primeras horas de funcionamiento de la planta. Este descenso tan acusado se atenuó una vez transcurridas 30 horas desde el inicio del ensayo.

Esta dinámica de reducción en la producción produjo una pérdida relativa cercana al 80 %, tras 100 horas de funcionamiento de la planta. Por ello, se dio por finalizado el experimento al cabo de 100 horas.

El comportamiento del flujo de permeado se debe a la rápida formación de una gruesa capa incrustante en la superficie de la membrana, debido a su precipitación directa de una gran cantidad de sulfato cálcico.

Para explicar lo ocurrido hay que tener en cuenta varios factores. En primer lugar, hay que recordar que las concentraciones de las diferentes sales en el tanque de alimentación se ajustaron a sus límites de solubilidad, dada la importancia de este parámetro en el desencadenamiento de los procesos de incrustación salina. Sin embargo, el carbonato cálcico y el sulfato cálcico poseen límites de solubilidad muy diferentes (0,03 g/L y 3,16 g/L respectivamente), por lo que el contenido en sales de una y otra disolución fue diferente.

La planta desaladora estaba provista de un tanque pulmón de 200 L y el área nominal de la membrana era de 2,60 m<sup>2</sup>. Con estos parámetros puede calcularse la cantidad de sales disueltas que llega a la membrana en los ensayos con ambas sales. Así, en el caso del carbonato cálcico tenemos una cantidad total de producto de 2,33 g por cada metro cuadrado de membrana, mientras que para el sulfato cálcico esta cantidad era de 243,40 g/m<sup>2</sup>. Esta diferencia se debe, como se ha comentado, a la gran disparidad entre los límites de solubilidad de ambas sales.

Puesto que durante los ensayos de ensuciamiento el rechazo salino estuvo entorno al 98,5 % y dado que se estaba trabajando en circuito cerrado, la cantidad total de iones rechazados por unidad de superficie de la membrana, era mucho mayor en el ensayo con sulfato cálcico que en el caso del carbonato cálcico, explicando este hecho el desencadenamiento de un proceso de ensuciamiento drástico en el ensayo con sulfato cálcico, como se refleja en la figura 4.20.

La figura 4.21 muestra el rechazo salino durante los ensayos de ensuciamiento con sales. Globalmente, se observa que la presencia de sales se traduce en una leve pérdida en la selectividad de la membrana, ya que el rechazo salino se reduce entre un 0,5-0,8%.

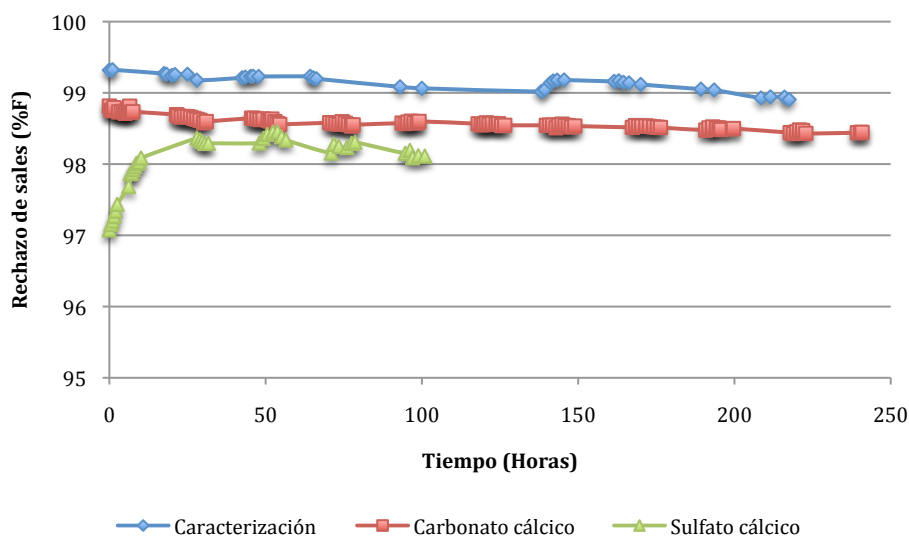
El rechazo de sales en el ensayo con carbonato cálcico presenta valores muy estables entorno al 98,5%. Esto supone una pérdida de solo el 0,5% con respecto a los resultados obtenidos en el ensayo de caracterización. Si tenemos en cuenta que en la

misma prueba se produjo una reducción del 16% de la producción de permeado, puede afirmarse que la influencia del proceso de ensuciamiento sobre el rechazo salino fue leve. Estos datos confirman la independencia de los procesos de paso de disolvente y de sales a través de la membrana.

Como puede observarse en la gráfica 4.21, la curva del rechazo salino en el ensayo con sulfato cálcico puede dividirse en dos etapas con comportamientos diferentes.

Inicialmente se produjo un periodo de aumento sostenido en la selectividad de la membrana, de unas 15 horas de duración, estabilizándose posteriormente el sistema en valores cercanos al 98,3 %. La primera etapa esta originada por el desencadenamiento de un proceso de ensuciamiento drástico durante las primeras horas del ensayo, coincidente con la etapa de máxima caída en la producción de permeado. Sin embargo, los valores de rechazo salino una vez estabilizado el sistema, se sitúan entorno al 98,2%, lo que supone una pérdida de permeabilidad del 0,8 % respecto al blanco, cuando la caída de caudal de permeado en este ensayo alcanzó el 78,8%.

Estos resultados corroboran lo comentado anteriormente sobre la relación entre el rechazo salino y el flujo de permeado.



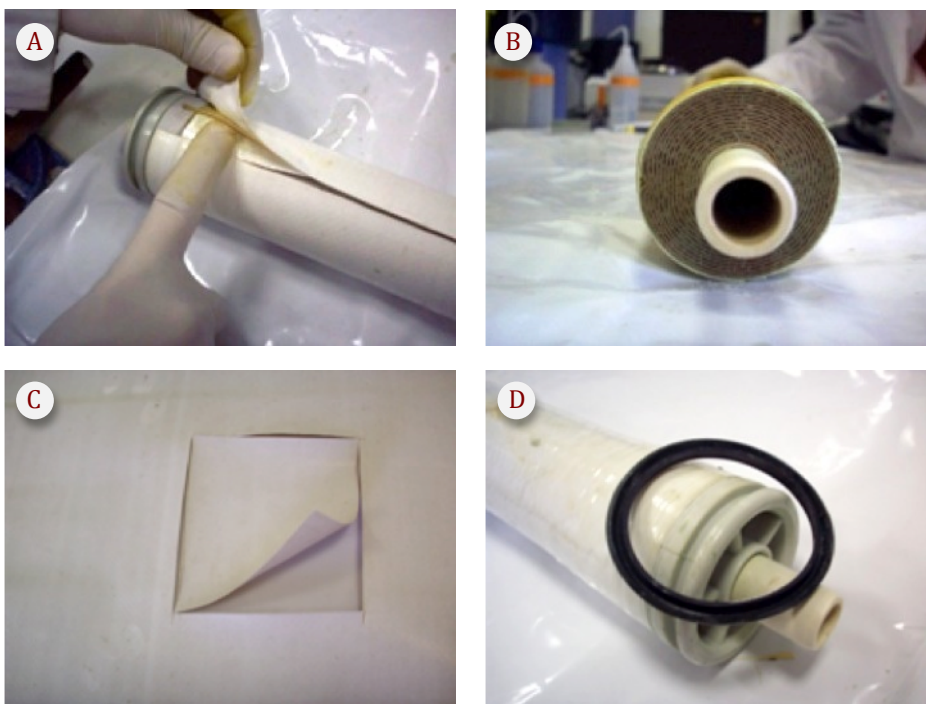
*Figura 4.21. Evolución del rechazo salino en ensayos con carbonato cálcico y sulfato cálcico en configuración espiral.*

## **B) Autopsia de la membrana sucia.**

Una vez realizadas las pruebas de ensuciamiento con carbonato cálcico y sulfato cálcico, se procedió a efectuar la autopsia a las dos membranas. En este apartado se comentarán los resultados obtenidos en los mismos.

### **Inspección externa de los elementos de membrana.**

Siguiendo el procedimiento de autopsia descrito en el apartado de metodología, inicialmente se realizó una inspección externa de los elementos de membrana. Se comprobó en ambas membranas la integridad física de la carcasa y el tubo de producto, no detectándose roturas ni deformaciones. Los anillos de entrada y salida también se encontraban correctamente, sin que existiera telescopio (Figura 4.22).



*A: Retirada de líneas de pegamento (membrana 1).*

*B: Fotografía axial (membrana 2).*

*C: Detalle de extracción de muestras (membrana 1).*

*D: Anillo de entrada (membrana 2).*

---

**Figura 4.22. Fotografías de las autopsias realizadas a membranas procedentes de los ensayos con carbonato cálcico (membrana 1) y sulfato cálcico (membrana 2).**

---



Se observaron acumulaciones de sales localizadas puntualmente en algunas zonas del anillo de entrada de la membrana procedente del ensayo con sulfato cálcico, lo que indica que esta sal estaba precipitando también en elementos exteriores de la carcasa y en el propio seno de la disolución de alimentación.

#### Inspección interna de los elementos de membrana.

Tras la inspección externa, se procedió a realizar el corte de las membranas y a su desenrollamiento. Pudo comprobarse visualmente la integridad de los principales elementos interiores, como son las hojas de membrana, los soportes y las líneas de pegamento internas.

En ambas membranas, pudo identificarse una capa homogénea de *fouling* de grano muy fino, depositado sobre la superficie activa. Es destacable que en la membrana procedente del ensayo con sulfato cálcico, el desarrollo de la capa de *fouling* era visiblemente superior a la existente en la membrana ensuciada con carbonato cálcico.

#### Evaluación de las membranas cortadas. Pruebas de flujo y retención de sales.

Una vez abierta la membrana, se cortaron diversos fragmentos, tal y como se muestra en la figura 4.22C, para su posterior estudio. Así mismo, se realizaron ensayos en la célula de flujo para comprobar la producción de permeado y el nivel de rechazo de estas membranas tras la apertura de los módulos y en configuración plana.

Los ensayos se realizaron en las condiciones de operación marcadas por el fabricante de las membranas, con una presión de 55,16 bares y manteniendo la temperatura a 25º C. La corriente de alimentación estaba compuesta por una disolución de cloruro sódico de 32 g/L.

En la tabla 4.4 se muestran los valores de caudal de permeado normalizado y rechazo salino en los ensayos con sales, una vez estabilizado el sistema. En esta prueba de flujo se confirma la fuerte disminución de la producción de permeado en el ensayo con sulfato cálcico, y la leve pérdida de selectividad, ya registrados en los ensayos de ensuciamiento en configuración espiral (Figura 4.20).

*Tabla 4.4. Resultados de la prueba de flujo con membranas procedentes de los ensayos de ensuciamiento con carbonato cálcico y sulfato cálcico.*

Parámetros	$Q_P$ (L/h)	$\Omega_P$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	%F
Membrana limpia	0,51	721	98,77
Membrana 1 ( $\text{CaCO}_3$ )	0,40	962	98,48
Membrana 2 ( $\text{CaSO}_4$ )	0,13	1084	98,31

$\Omega_P$ : Conductividad del permeado,  $Q_P$ : Caudal de permeado normalizado, %F: Rechazo de sales.

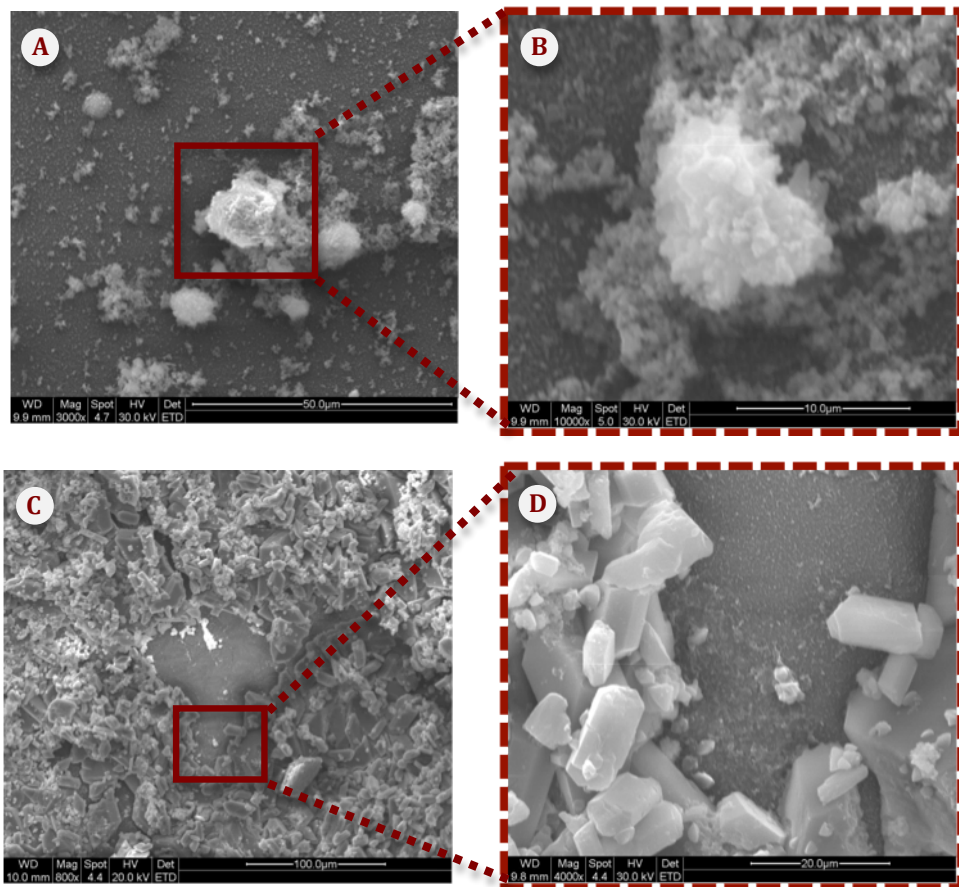
### **Inspección superficial de las membranas sucias, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS).**

La figura 4.23 muestra las micrografías realizadas a las membranas provenientes de los experimentos con sales. Estas fotografías reflejan la presencia de incrustaciones y material inorgánico depositado sobre las membranas.

En la membrana proveniente del ensayo de ensuciamiento con carbonato cálcico (Figura 4.23B), se hallaron formaciones de aspecto esponjoso distribuidas de manera uniforme por la superficie de la membrana. Puede también observarse en detalle el aspecto de los acúmulos de carbonato cálcico. Estas incrustaciones explican la reducción del caudal de permeado normalizado registrado durante el proceso de ensuciamiento.

La observación de las fotografías SEM tomadas a membranas ensuciadas con sulfato cálcico, permiten confirmar las causas de la drástica disminución en la producción, registrado en el correspondiente ensayo de ensuciamiento.

Sobre la membrana sucia con sulfato cálcico (Figura 4.23D) había una densa capa cristalina, donde se combinaban crecimientos cristalinos desarrollados directamente sobre la superficie, mezclados con otros que parecen haber cristalizado en el propio seno de la disolución. El empuje convectivo del agua sobre la membrana a lo largo del experimento, favoreció la acumulación de estos materiales en la interfase membrana-fluido. La figura 4.23D muestra en detalle el aspecto de los depósitos, donde se identifican los típicos cristales de sulfato cálcico de cristalización monoclínica y aspecto masivo. La presencia de  $\text{CaSO}_4$  se confirmará posteriormente mediante análisis EDS y DRX.



A: Micrografía superficial de membrana 1 (3000x).

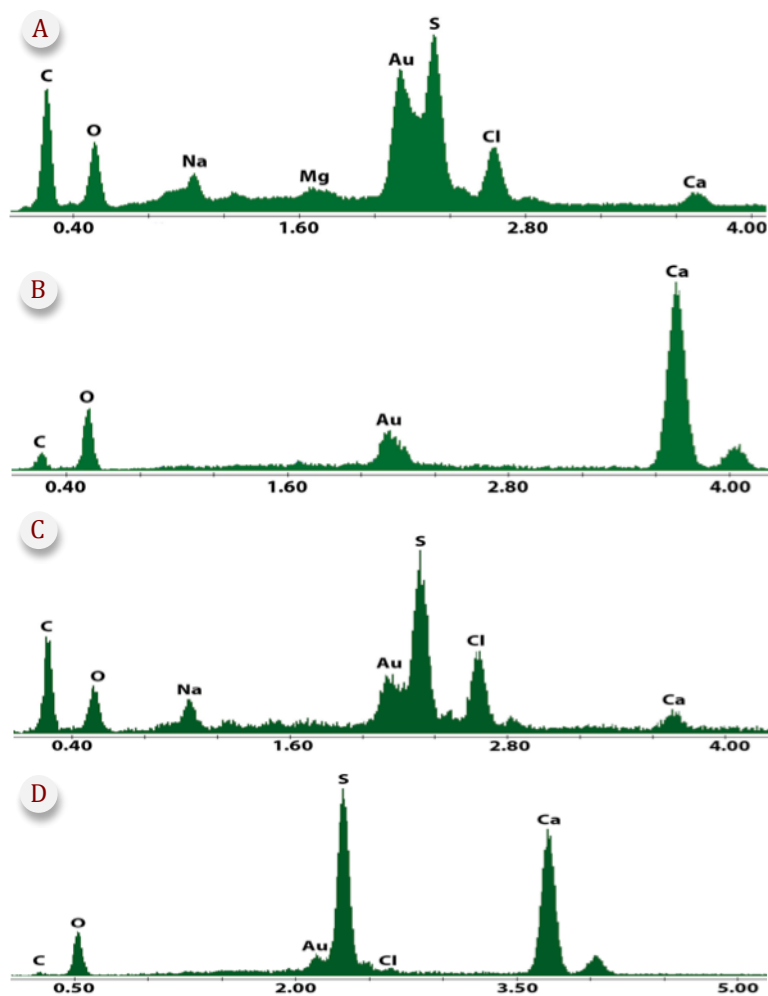
B: Acúmulos de CaCO<sub>3</sub> en membrana 1 (10000x).

C: Micrografía superficial de membrana 2 (800x).

D: Acúmulos de CaSO<sub>4</sub> en membrana 2 (4000x)

Figura 4.23. Micrografías procedentes de los ensayos con carbonato cálcico (membrana1) y sulfato cálcico (membrana 2).

Mediante análisis EDS se examinó la composición atómica de los depósitos. La figura 4.24 muestra diferentes espectros de dispersión realizados a las dos membranas estudiadas. Estos espectros EDS se corresponden a las micrografías anteriores (Figura 4.23).



A: Condiciones saturadas de  $\text{CaCO}_3$ .

B: precipitados de  $\text{CaCO}_3$ .

C: Condiciones saturadas de  $\text{CaSO}_4$ .

D: Precipitados de  $\text{CaSO}_4$ .

---

*Figura 4.24. Análisis EDS de los ensayos con  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$  en configuración espiral.*

---

En los espectros A y C se analizó la composición atómica global de las muestras pertenecientes a los ensayos con carbonato y sulfato cálcico, mediante EDS de tipo difuso, cubriendo un área relativamente grande de la membrana. Los espectros B y D representan la composición de formaciones cristalinas concretas, centrándose el análisis en esos puntos.

Aunque en ambos análisis se identifican básicamente los mismos elementos (Figura 4.24 A y C), su abundancia relativa ofrece información útil para conocer la naturaleza del ensuciamiento producido en cada uno de los ensayos.

La presencia de sodio y cloro, indica la precipitación de halita, conjuntamente con otras sales durante el proceso de ensuciamiento de las membranas, o bien en el secado de las mismas, previamente a su observación al microscopio electrónico.

Las señales de carbono y de oxígeno existentes en el espectro EDS provienen tanto de la composición estructural de la membrana como del *fouling* depositado sobre ella. Sin embargo la relación C/O medido en membranas limpias fue superior a 1,8, bajando esta proporción conforme se va produciendo el ensuciamiento. Como los valores de C/O en las membranas sucias con carbonato cálcico (A) y sulfato cálcico (B) fueron de 1,43 y 1,33 respectivamente, puede afirmarse que existe ensuciamiento en ambas muestras. En el ensayo A, la relación C/O es algo superior al medido en B, debido a la diferente abundancia relativa de carbono y oxígeno entre las moléculas de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ).

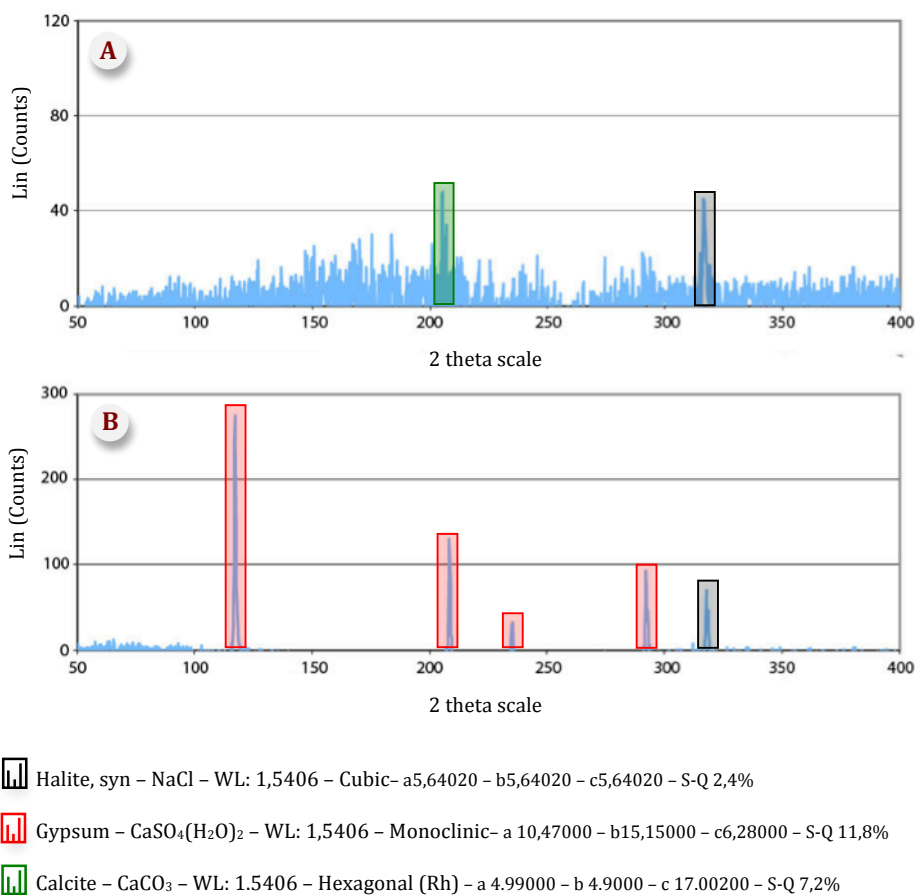
Otro elemento que indica la existencia de precipitados sobre la membrana, es el calcio. Tanto en la figura A como en la C, se identificó este elemento, que no esta presente en la estructura de la membrana.

El desarrollo de los picos del azufre en los espectros A y C también arrojan información sobre el ensuciamiento producido. Aunque este elemento se encuentra en todos los análisis debido a que forma parte de la estructura molecular de la polisulfona, puede observarse una abundancia máxima de azufre en la muestra proveniente del ensayo con sulfato cálcico.

Los espectros B y D, realizados puntualmente sobre cristales de carbonato cálcico y sulfato cálcico respectivamente, muestran los elementos químicos de las sales estudiadas, sin apenas interferencias de regiones subyacentes. Esto es debido al apantallamiento de las señales por el gran desarrollo cristalino en estos puntos. Puede observarse una relación C/O mínima y una importante presencia de calcio en ambos ensayos. El gran desarrollo del pico de azufre en el espectro D, prueba que efectivamente se trata de incrustaciones formadas por sulfato cálcico.

### Inspección superficial de las membranas mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas realizados a las muestras sucias por la precipitación de sales arrojan información sobre la mineralogía de las incrustaciones. En la figura 4.25 se representan los difractogramas realizados a fragmentos de membranas provenientes del ensayo de ensuciamiento con carbonato cálcico (A) y con sulfato cálcico (B). Puede observarse como el carbonato cálcico precipita sobre la membrana en forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), mientras que el sulfato cálcico lo hace como yeso ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ).



*Figura 4.25. Análisis mediante Difracción de Rayos X. Membranas provenientes de ensayos en condiciones sobresaturadas en  $\text{CaCO}_3$  (A) y en  $\text{CaSO}_4$  (B)*

La presencia de calcita y yeso, como formas mineralógicas predominantes en las incrustaciones producidas, vienen a confirmar los resultados obtenidos anteriormente en los difractogramas provenientes de los ensayos en configuración plana.

Además, la gran intensidad en las señales que confirman la existencia de yeso en la figura 4.25B, y la identificación de varios picos característicos de este mineral, indican el gran desarrollo de esta capa incrustante en la muestra proveniente del ensayo con sulfato cálcico. Estos datos explican la drástica caída de caudal de permeado normalizado que se registró durante el correspondiente ensayo de ensuciamiento.

#### **4.2.2.3. Ensuciamiento coloidal de las membranas.**

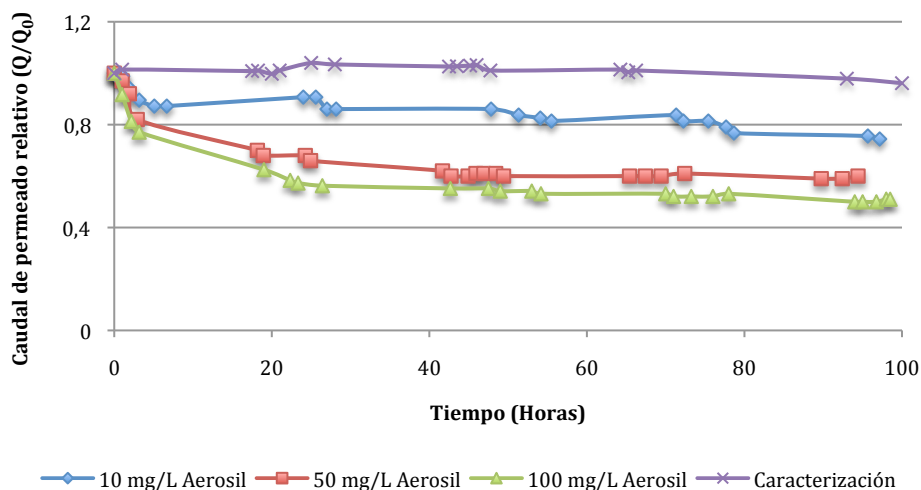
En este apartado se exponen los resultados obtenidos en los ensayos de ensuciamiento con Aerosil®200 en membranas de configuración espiral. Se probaron concentraciones de 10, 50 y 100 mg/L del coloide en agua de mar.

##### **A) Evolución del flujo de permeado.**

En la figura 4.26 se presenta de forma conjunta la evolución de los caudales de permeado relativo en ensayos con diferentes concentraciones de Aerosil®200.

Puede observarse inicialmente un periodo de adaptación de las membranas, de una duración aproximada de 4 horas, en el que se produce una rápida caída de la producción de permeado.

El fenómeno de adaptación inicial de la membrana, puede explicarse por los efectos de la presión en la zona adyacente a la superficie de la membrana. Así pues, durante el funcionamiento de la planta, se produce un empuje convectivo de los componentes de la disolución hacia la membrana, lo que se traduce en la acumulación del material coloidal en la interfase membrana-fluido. Ello provoca la saturación de la sílice coloidal en forma de flóculos, que finalmente, se acumulan formando una “torta” (*cake layer*) que origina una notable resistencia hidráulica (Zhu and Elimelech, 1997).



*Figura 4.26. Evolución del caudal de permeado relativo en los ensayos con diferentes concentraciones de Aerosil®200, en configuración espiral.*

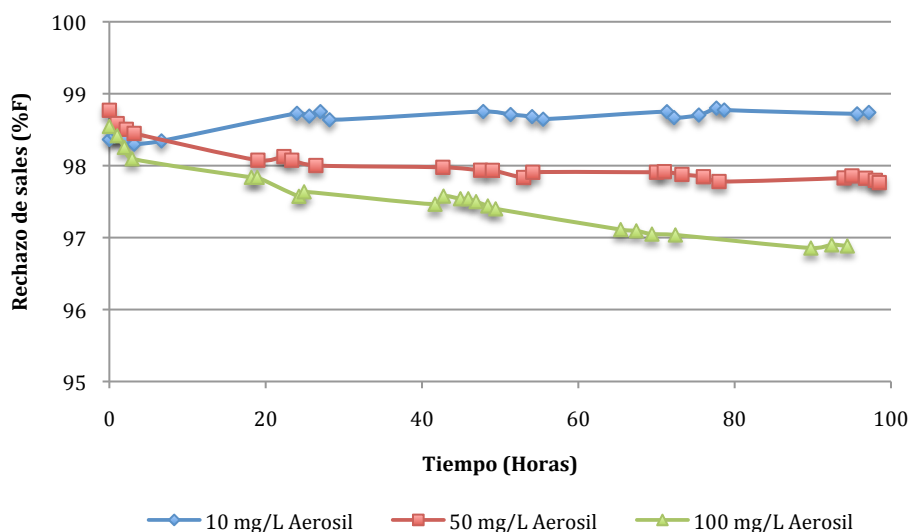
El tiempo necesario para la formación de esta capa determina la duración del periodo de adaptación inicial de la membrana, y por tanto, también explica las diferencias detectadas en los tiempos de adaptación entre los experimentos con diferentes concentraciones de Aerosil®200.

Una vez superado el periodo de adaptación inicial, se tiende paulatinamente hacia una situación de descenso gradual en el caudal de permeado, debido al ensuciamiento de la membrana por la deposición del coloide, que se traduce en una pérdida de permeabilidad de la misma.

A medida que aumenta la concentración de coloides en la corriente de alimentación, se intensifica la caída de la producción. No obstante, la relación entre la concentración de Aerosil®200 y el caudal de permeado no mantienen un comportamiento lineal.

El aumento de la concentración de coloides en la corriente de alimentación, de 10 mg/L a 50 mg/L se tradujo en una disminución media de producción del 25%, mientras que entre los ensayos con 50 mg/L y 100 mg/L de Aerosil®200, esta diferencia fue de solo el 10,9 %.





*Figura 4.27. Evolución del rechazo salino en los ensayos con diferentes concentraciones de Aerosil@200, en configuración espiral.*

Por lo tanto, cuando la concentración de coloides supera los 50 mg/L, aportes adicionales no se traducen en una disminución proporcional de la producción. Esto indica que ya a concentraciones de 50 mg/L de Aerosil@200, se produce una densa capa de *fouling*, que no puede seguir creciendo proporcionalmente al aporte de mayores concentraciones de coloide, debido a limitaciones de tipo hidrodinámico.

Respecto a la evolución del rechazo salino durante los ensayos con Aerosil@200, puede observarse en la figura 4.27 una relación de proporcionalidad negativa entre la concentración de coloides en la corriente de alimentación y el factor de rechazo de sales.

Mientras que en el ensayo con 10 mg/L de Aerosil@200 el factor de rechazo salino estaba cercano al 99% (98,9%), en los experimentos con 50 y 100 mg/L, el rechazo se redujo hasta valores de 97,9% y 96,9%, respectivamente. Por lo tanto, el aumento en la concentración de coloides, se traduce en una pérdida del 1% y del 2% en la selectividad de la membrana.

Esta disminución en la capacidad de retención de sales conforme aumenta la concentración de coloides en la corriente de alimentación, se debe fundamentalmente al efecto de “polarización de la concentración”. La capa de *fouling* formada por la acumulación de coloides termina ocasionando un mayor transporte

salino neto a través de la membrana, debido a la existencia de un gradiente de concentraciones mas acusado entre ambos lados de la membrana.

#### **B) Autopsia de las membranas sucias.**

En este apartado se muestran los resultados de la autopsia de las membranas después de los ensayos de ensuciamiento con Aerosil®200 en configuración espiral.

##### **Inspección externa de los elementos de membrana.**

Tras extraer las membranas de su contenedor en la planta desaladora, se verificó el buen estado de su estructura exterior. En ninguna de las tres membranas inspeccionadas se encontraron roturas ni deformaciones. Tanto los tubos de permeado como los anillos de entrada de agua estaban correctamente y no había indicios de telescopio.

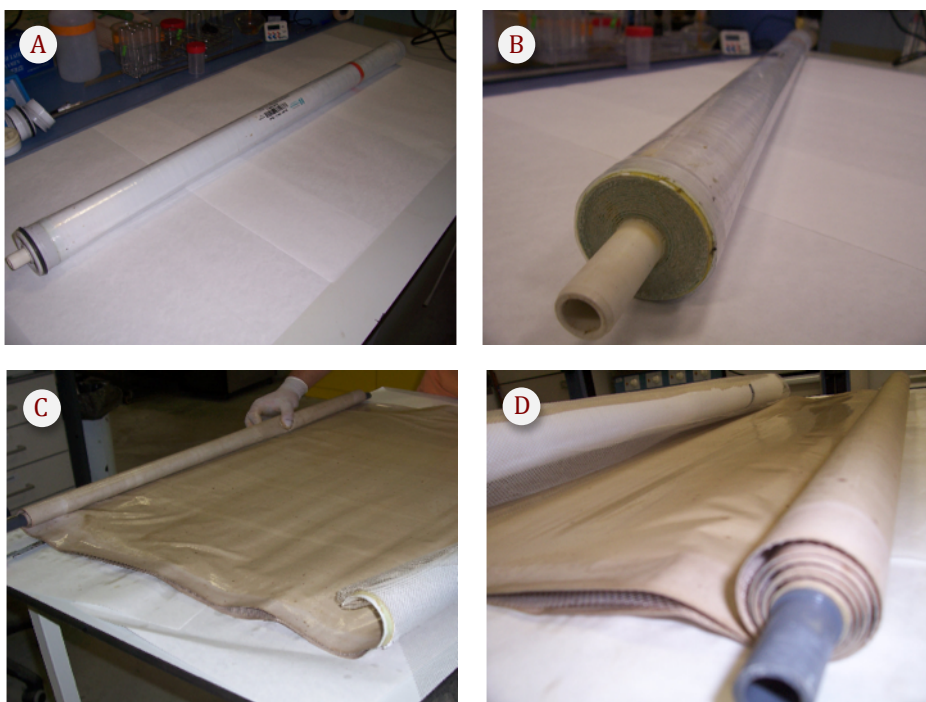
En la membrana procedente del ensayo con 100 mg/L de Aerosil®200, se identificaron acumulaciones de naturaleza coloidal sobre la espiral de entrada al elemento y sobre el anillo de permeado.

##### **Inspección interna de los elementos de membrana.**

Las inspecciones internas, realizadas tras el corte de los recubrimientos de plástico que protegen externamente las membranas, permitieron comprobar la integridad de las hojas, líneas de pegamento y soporte. En todos los casos, estas estructuras estaban correctamente.

Una vez desenrollados los módulos, se accedió a la cara activa de la membrana para observar a nivel macroscópico el *fouling* depositado. En todas las membranas revisadas existía una capa homogénea formada por material coloidal de grano muy fino y de color amarillento. El desarrollo de esta capa de *fouling* era mayor en las membranas que estuvieron en contacto con aguas más cargadas en coloides.

En la figura 4.28 pueden observarse fotografías de las autopsias realizadas, donde se muestra el aspecto externo de los módulos y el desenrollado de las hojas para acceder a la superficie activa de la membrana, donde se produce la acumulación del *fouling* coloidal.



A: Vista externa de la membrana (10 mg/L).

B: Vista externa de la membrana (100 mg/L).

C: Desenrollado de la membrana (100 mg/L).

D: Desenrollado de la membrana (10 mg/L)

Figura 4.28. Fotografías de las autopsias realizadas a membranas procedentes de los ensayos con diferentes concentraciones de Aerosil®200.

### Análisis químico del depósito.

Al final de la autopsia se tomó una muestra de *fouling* con el objetivo de realizar un análisis químico del depósito. Para ello se llevó a cabo el raspado de una superficie de 10 cm<sup>2</sup> de membrana, proveniente del ensayo de ensuciamiento con 100 mg/L de Aerosil®200. Una vez extraído todo el material acumulado sobre la membrana, se analizó esta muestra mediante espectrómetro ICP-AES.

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis químico efectuado al *fouling*, en comparación con la composición con una muestra pura de Aerosil®200. Puede observarse que los principales elementos presentes fueron el sodio y el silicio. La causa de la alta concentración de sodio obedece a la precipitación de cloruro sódico. Sin embargo, este compuesto no forma incrustaciones durante el proceso de la

ósmosis inversa ya que su límite de solubilidad es muy elevado (359 g/L) y su origen esta en la precipitación de cloruro sódico durante el secado previo de la muestra. Por lo tanto, este elemento carece de interés en el análisis de la composición del *fouling*.

La abundancia de silicio en el análisis ICP-AES indica el ensuciamiento coloidal de la membrana, hecho que será confirmado posteriormente mediante otros métodos de análisis (EDS y DRX).

---

*Tabla 4.5. Resultados del análisis químico del fouling procedente del ensayo con 100mg/L de Aerosil®200.*

---

<b>Composición (mg/Kg)</b>	<b>Aerosil®200</b>	<b>Fouling</b>
Aluminio	<50	190±4
Calcio	<35	1712±36
Hierro	<45	501±38
Potasio	<45	600±19
Magnesio	<100	2677±26
Manganeso	<50	281±1
Sodio	<150	11200±53
Estroncio	<2,5	32±1
Silicio	25074±247	6183±61

- Resultados expresados como inferiores a los correspondientes límites de detección de cada método analítico, calculados como  $3S_b/m$ , donde  $S_b$  es la desviación estándar del blanco y  $m$  la pendiente de la recta de calibrado.
- Los resultados están expresados como el valor medio de 2 réplicas  $\pm$  su desviación estándar.

### **Evaluación de las membranas cortadas. Pruebas de flujo y retención de sales.**

Una vez desenrolladas las membranas sucias procedentes de los ensayos con Aerosil®200 en espiral, se cortaron fragmentos para la realización de pruebas de flujo en configuración plana.

Mediante estos experimentos se descarta que durante las autopsias se hayan producido daños en las membranas, además de permitir un seguimiento de los principales parámetros de operación en configuración plana.

En la tabla 4.6 se representan los valores de caudal y conductividad del permeado, así como el rechazo salino obtenidos en las pruebas de flujo. Estos valores avalan las tendencias reflejadas durante el ensayo de ensuciamiento en espiral.

Puede observarse una relación inversa entre la concentración de coloides en el ensayo de ensuciamiento y el caudal de permeado registrado y además se comprueba que el desarrollo de una gruesa capa de *fouling* coloidal influye en la calidad del agua producto.

La membrana que estuvo en contacto con una concentración baja de Aerosil®200 (10 mg/L) no muestra una reducción importante en su capacidad de retención de sales, con respecto a la membrana limpia (0,47 %). Sin embargo, mayores concentraciones de coloides (100 mg/L) si provocaron una pérdida sustancial de selectividad de la membrana, llegando a reducirse el rechazo salino en un 2,15%.

Puede afirmarse que en las pruebas de flujo existió una relación de proporcionalidad negativa entre la concentración de Aerosil®200 y el factor de rechazo salino de la membrana.

Tabla 4.6. Resultados de las pruebas de flujo con membranas procedentes de los ensayos de ensuciamiento con Aerosil®200.

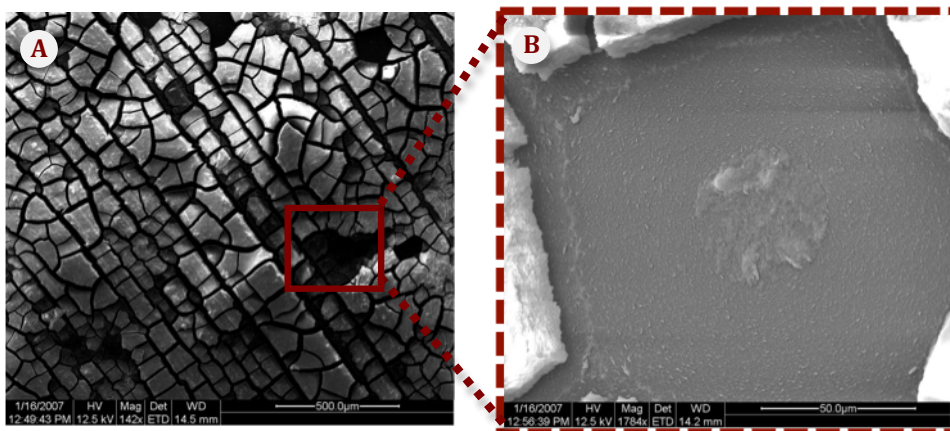
Parámetros	$Q_p$ (L/h)	$\Omega_p$ ( $\mu$ S/cm)	%F
Membrana limpia	0,51	721	98,77
10 mg/L Aerosil®200	0,49	973	98,30
50 mg/L Aerosil®200	0,44	1562	97,50
100 mg/L Aerosil®200	0,37	2130	96,62

$Q_p$ : Caudal de permeado normalizado,  $\Omega_p$ : Conductividad del permeado, %F: Rechazo de sales.

### **Inspección superficial de las membranas sucias mediante microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS).**

En la figura 4.29 se muestran micrografías realizadas a fragmentos de membranas provenientes del ensayo de ensuciamiento con 100 mg/L de Aerosil®200. Puede observarse la existencia de una densa capa de ensuciamiento coloidal distribuida de forma homogénea por toda la superficie de la membrana (Figura 4.29A).

Esta capa coloidal aparecía fuertemente cuarteada debido a su agrietamiento por fenómenos de retracción del material durante el secado de la muestra, lo que indica que el sílice coloidal tiene una baja plasticidad. La interconexión de estas grietas produce el aislamiento de fragmentos de material coloidal que en ocasiones aparecieron desprendidos de la membrana, como puede observarse en la figura 4.29B. La visualización ampliada de uno de estos huecos permite identificar el aspecto de la membrana subyacente.



*A: Micrografía superficial (142x).*

*B: Detalle de la superficie de la membrana (1784x).*

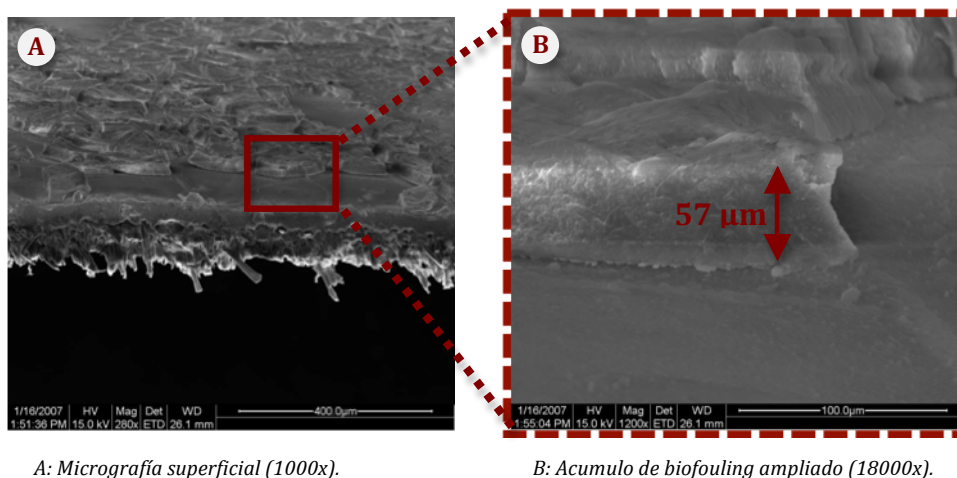
---

**Figura 4.29. Micrografías procedentes del ensayo con 100 mg/L de Aerosil®200.**

---

Para la estimación del espesor de la capa de *fouling* coloidal depositada sobre la superficie de la membrana, se utilizaron micrografías de corte transversal. Estas imágenes se muestran en la figura 4.30 y ponen de manifiesto el gran desarrollo vertical de la capa, que alcanza un espesor de 57 µm. El efecto de los depósitos sobre

la permeabilidad y la selectividad de la membrana, explican la importante reducción de la producción de permeado y del rechazo salino, registrados en el correspondiente ensayo de ensuciamiento.



A: Micrografía superficial (1000x).

B: Acumulo de biofouling ampliado (18000x).

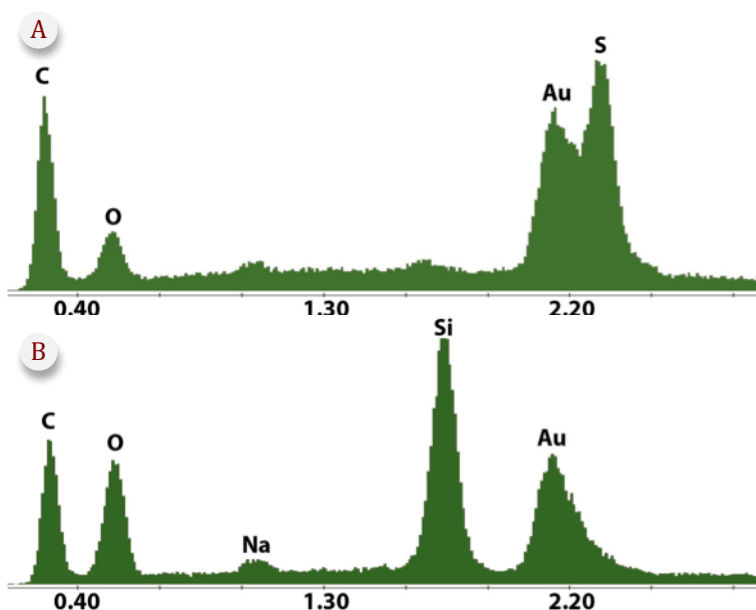
Figura 4.30. Micrografías de corte transversal procedentes del ensayo con 100 mg/L de Aerosil®200.

Mediante análisis EDS se analizó la composición atómica del *fouling*. En la figura 4.31 se reflejan los resultados de la observación de la membrana procedente del ensayo con 100 mg/L de Aerosil®200 (4.31A), en comparación de el análisis de superficie de la membrana limpia (4.31B).

Los principales elementos constituyentes registrados de la membrana limpia fueron: carbono, oxígeno, oro y azufre. La membrana sucia estaba compuesta superficialmente por: carbono, oxígeno, sodio, silicio y oro.

Cabe destacar como el gran desarrollo de la capa de *fouling*, comprobada mediante las micrografías de corte transversal (Figura 4.30), produce el apantallamiento de los elementos constituyentes de la membrana, de tal manera que el análisis EDS solamente muestra la composición elemental de la capa coloidal. Este hecho se demuestra por la ausencia del pico del azufre en el espectro de la membrana sucia.

Mencionar que el azufre procede de la composición molecular de la polisulfona y esta carente en la capa coloidal.



---

*Figura 4.31. Análisis EDS de la membrana limpia (A) y del ensayo con 100 mg/L de Aerosil®200 (B).*

---

El gran desarrollo del pico del silicio en la figura 4.31B es sin duda la prueba mas clara de la existencia de ensuciamiento debido a la sílice coloidal. Además la reducción de la relación C/O entre ambos espectros se debe a que la abundancia relativa del oxígeno en las moléculas de  $\text{SiO}_2$  del sílice coloidal, es mayor al existente en la estructura de la membrana limpia.

La presencia del oro en ambos espectros se debe a la metalización previa de las muestras con este metal, para favorecer la conductividad superficial y mejorar la visualización de las imágenes al microscopio electrónico.



#### **4.2.2.4. Ensuciamiento por incrustación de sales en presencia del antiincrustante comercial Dispersene E-131.**

Tras la realización de los ensayos de ensuciamiento con sales en configuración espiral, se procedió a evaluar el efecto del antiincrustante comercial Dispersene E-131, fabricado por los laboratorios Miret S. A., bajo las mismas condiciones de operación anteriores.

Este agente antiincrustante, que tiene una composición a base de poliacrilatos, se aplica directamente en la corriente de alimentación al sistema y permite el control de los iones metálicos, tiene propiedades dispersantes y limita la cristalización de sales sobre la superficie de la membrana (Amjad and Jeff, 1995).

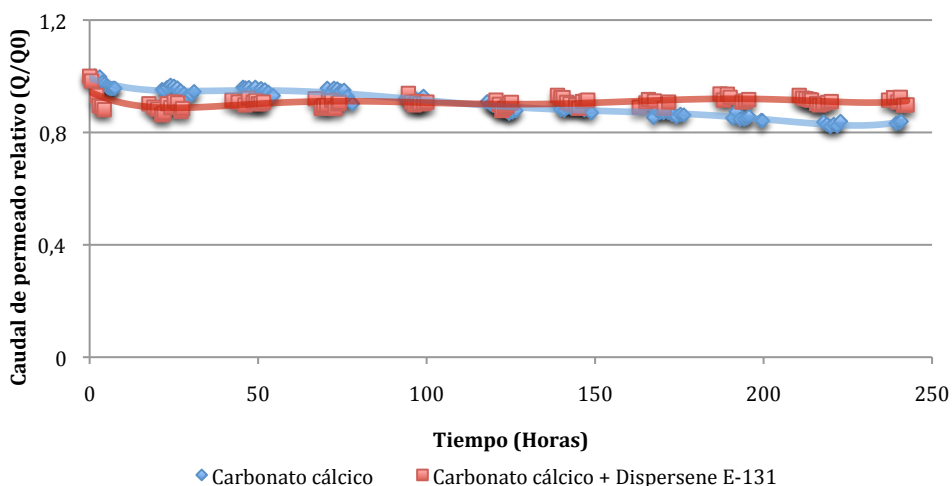
Se realizaron ensayos de ensuciamiento en configuración espiral, utilizando agua de mar enriquecida con una cantidad de sulfato o carbonato cálcico equivalente a su límite de solubilidad. Además se añadió una concentración de 2 mg/L de Dispersene E-131 en cada uno de los experimentos.

Estas soluciones se hicieron circular en circuito cerrado, controlando en todo momento los principales parámetros de operación, como son la temperatura, la producción de permeado y la conductividad de las corrientes de permeado y rechazo. Tras la finalización de los ensayos, se realizó una autopsia de las membranas para estudiar en detalle la naturaleza y distribución del ensuciamiento producido.

##### **A) Evolución del flujo de permeado y del rechazo salino.**

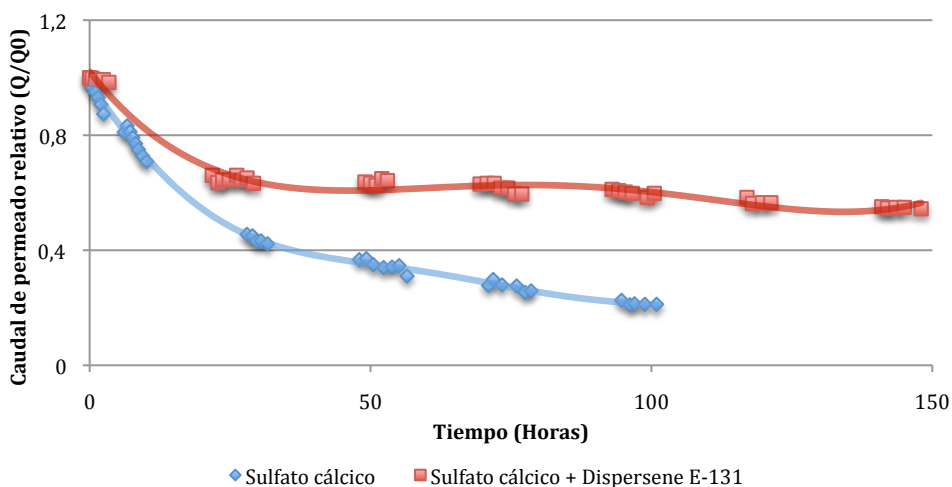
A continuación se analizará la influencia del antiincrustante utilizado durante el proceso de ensuciamiento de las membranas, debido a la incrustación de carbonato cálcico y de sulfato cálcico.

La figura 3.32 muestra la evolución del caudal de permeado relativo en el ensayo con carbonato cálcico, en presencia y ausencia de Dispersene E-131. Si comparamos las curvas de producción de permeado en ambos experimentos, vemos que a partir de unas 100 horas de ensayo, se registra una mejora paulatina del caudal de permeado en el experimento con Dispersene E-131. Así, la presencia del antiincrustante se traduce en un incremento medio del 3,1 % en la producción de permeado, una vez estabilizado el sistema.



*Figura 4.32. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos de ensuciamiento con carbonato cálcico en presencia y ausencia de antiincrustante.*

La evolución del caudal de permeado relativo en los ensayos con sulfato cálcico, en presencia y ausencia de antiincrustante, se observan en la siguiente figura:



*Figura 4.33. Evolución del caudal de permeado relativo en ensayos de ensuciamiento con sulfato cálcico en presencia y ausencia de antiincrustante.*

Como se ha explicado anteriormente, el ensayo con sulfato cálcico (sin Dispersene E-131) registró una drástica caída del flujo de permeado por la formación de una densa capa incrustante. Esto provocó una pérdida relativa cercana al 80% de la producción inicial durante las primeras 100 horas de ensayo. Sin embargo, en presencia del antiincrustante, la reducción relativa del caudal de permeado se redujo un 40 % en las mismas condiciones de operación. Estos datos indican que el Dispersene E-131 tuvo un efecto notable como inhibidor de incrustaciones de sulfato cálcico, aún cuando la corriente de alimentación tenía una gran capacidad de ensuciamiento.

En la tabla 4.7. se muestran los valores de conductividad del permeado y el factor de rechazo salino en los ensayos con carbonato y sulfato de calcio, en presencia y ausencia de antiincrustante. Puede observarse como en los ensayos sin Dispersene E-131 se produce una ligera disminución de la selectividad de la membrana, con respecto a los valores registrados con la membrana limpia (99,1 %). Esta disminución osciló entre 0,66 y 0,91%, según si el ensuciamiento estaba producido por carbonato o sulfato cálcico, respectivamente.

Sin embargo, en los experimentos con Dispersene E-131 los valores registrados del rechazo salino fueron muy similares a los del blanco. Puede decirse, por tanto, que en presencia de antiincrustante no se produjo una disminución significativa en la selectividad de la membrana.

*Tabla 4.7. Conductividad media del permeado y factor de rechazo salino en ensayos con sales, en presencia y ausencia de antiincrustante.*

Parámetros	$\Omega_P$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	%F
Ensayo sin sales incrustantes (Blanco)	523	99,10
Ensayo con $\text{CaCO}_3$	899	98,45
Ensayo con $\text{CaCO}_3$ + Dispersene E-131	699	98,76
Ensayo con $\text{CaSO}_4$	1044	98,20
Ensayo con $\text{CaSO}_4$ + Dispersene E-131	715	98,75

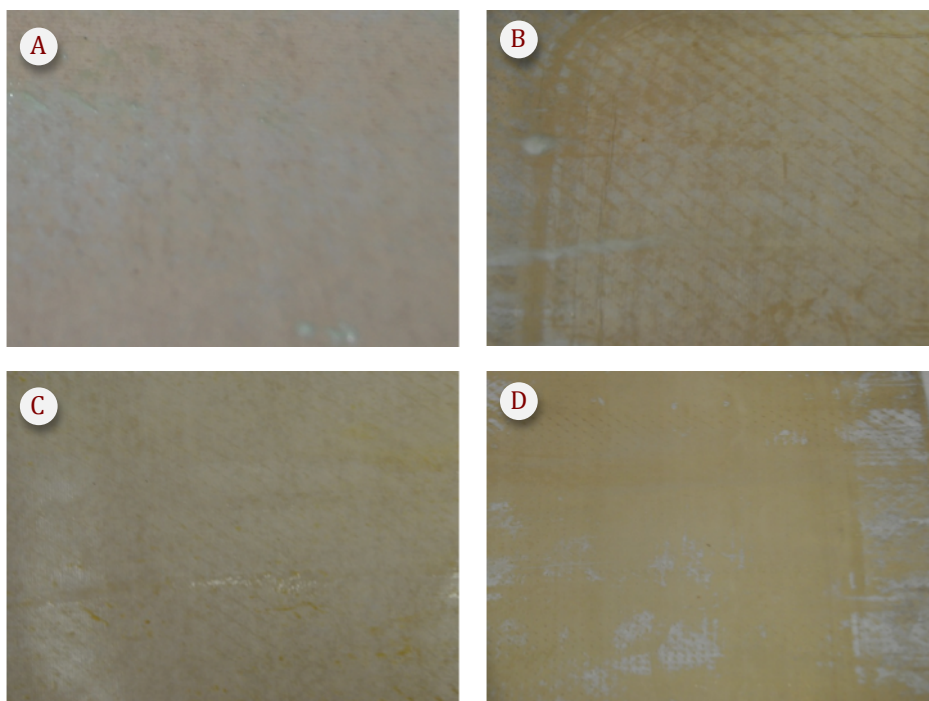
$\Omega_P$ : Conductividad del permeado, %F: Rechazo de sales.

**B) Autopsia de las membranas procedentes de los ensayos con Dispersene E-131.**

Tras la realización de los ensayos de ensuciamiento con carbonato y sulfato de calcio, en presencia de Dispersene E-131, se realizaron autopsias de las membranas sucias para estudiar los efectos macroscópicos y microscópicos del ensuciamiento sobre los elementos de membrana.

**Inspección externa e interna de los elementos de membrana.**

Inicialmente se revisó la integridad física de la carcasa y de los demás elementos externos del módulo espiral, confirmando el buen estado de todas las estructuras. Posteriormente se realizó el corte y desenrollamiento de los módulos, revisándose las líneas de pegamento internas y la disposición de las diferentes hojas de membrana.



**A:** Membrana del ensayo con  $\text{CaCO}_3$ .

**C:** Membrana del ensayo con  $\text{CaCO}_3$  y Dispersene E-131

**B:** Membrana del ensayo con  $\text{CaSO}_4$ .

**D:** Membrana del ensayo con  $\text{CaCO}_3$  y Dispersene E-131

---

**Figura 4.34.** Fotografías de las autopsias realizadas a membranas de los ensayos con carbonato y sulfato de calcio, en presencia y ausencia de antiincrustante. .

---

La membrana procedente del ensayo con carbonato cálcico y antiincrustante presentaba ensuciamientos en áreas dispersas y con un escaso desarrollo vertical, mientras que en la membrana del ensayo con sulfato cálcico y Dispersene E-131, la capa de *fouling* era más importante.

#### Evaluación de las membranas cortadas. Pruebas de flujo y retención de sales.

Una vez que las membranas fueron desenrolladas y troceadas, se procedió a evaluar la producción de permeado y el rechazo salino en la célula de flujo. Para ello, se establecieron las condiciones de operación marcadas por el fabricante de las membranas (55.16 bares de presión y una temperatura de 25 °C). La corriente de alimentación consistió en una disolución de cloruro sódico de 32 g/L.

En la tabla 4.8 se muestran los resultados de las pruebas de flujo realizadas a las membranas que estuvieron en contacto con carbonato y sulfato de cálcico, en presencia de Dispersene E-131. Puede observarse que el ensuciamiento apenas afectó al factor de rechazo de sales en ambos ensayos, mientras que el efecto sobre la producción de permeado solamente es destacable en el caso del sulfato cálcico. Estos resultados coinciden con el comportamiento registrado durante los experimentos en configuración espiral.

Aunque la membrana que sufrió ensuciamiento por sulfato cálcico registró una pérdida de producción importante respecto a la membrana limpia (39,2 %), estos resultados son relativamente positivos, si los comparamos con la drástica caída del caudal de permeado (74,5 %) producido en la membrana sucia por sulfato cálcico y en ausencia del antiincrustante. Esto indica que el Dispersene E-131 mejoró significativamente la producción de permeado, en las condiciones de operación del sistema. Estos resultados son similares a los registrados en configuración espiral.

Ensayos	$Q_p$ (L/h)	$\Omega_p$ ( $\mu$ S/cm)	%F
Membrana limpia	0,51	721	98,77
CaCO <sub>3</sub> + Dispersene E-131	0,49	783	98,65
CaSO <sub>4</sub> + Dispersene E-131	0,31	858	98,52

$\Omega_p$ : Conductividad del permeado,  $Q_p$ : Caudal de permeado normalizado, %F: Rechazo de sales.

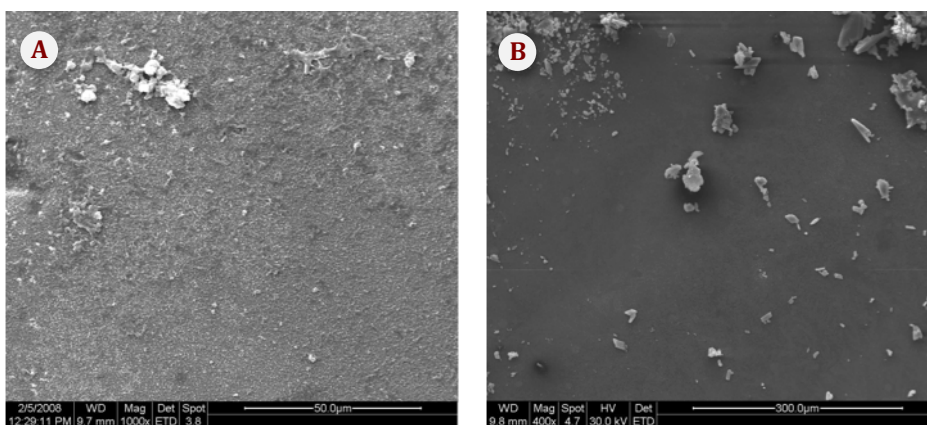
Tabla 4.8. Resultados de la prueba de flujo con fragmentos de membrana sucias con carbonato cálcico y sulfato cálcico, en presencia de Dispersene E-131.

### **Inspección superficial de las membranas sucias mediante microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS).**

En la figura 4.35 se muestran las micrografías tomadas a fragmentos de membranas procedentes de los ensayos con sales y antiincrustante.

La figura 4.35A refleja la superficie de la membrana que estuvo en contacto con carbonato cálcico y Dispersene E-131, con una magnificación de 1000X. Si comparamos esta fotografía con la procedente del ensayo con carbonato cálcico y sin antiincrustante (4.23A), puede observarse como en esta última existe un mayor desarrollo de las incrustaciones. Así, en presencia Dispersene E-131, los cristales existentes tienen menor tamaño y se encuentran más dispersos sobre la superficie de la membrana.

Si se comparan las micrografías de los ensayos con sulfato cálcico, en presencia y ausencia de Dispersene E-131 (figuras 4.23B y 4.35B), puede constatarse una importante reducción del ensuciamiento en el experimento con antiincrustante. Mientras que en ausencia de Dispersene E-131 se produjo un ensuciamiento drástico de la membrana, con una ocupación casi total de su superficie (figura 4.23B), en presencia del antiincrustante solo aparecen formaciones cristalinas dispersas (figura 4.35B), aunque de un tamaño considerable (téngase en cuenta que ésta micrografía solamente tiene una magnificación de 400X).



A: Ensayo con  $\text{CaCO}_3$  + Dispersene E-131.

B: Ensayo con  $\text{CaSO}_4$  + Dispersene E-131.

---

**Figura 4.35. Micrografías procedentes de los ensayos con carbonato y sulfato de calcio, en presencia de Dispersene E-131.**

---

Los análisis EDS realizados sobre las membranas que estuvieron en contacto con sales y antiincrustante, dieron resultados muy similares a los obtenidos previamente en ausencia de Dispersene E-131 y que se representan en la figura 4.24. Ello indica que el agente antiincrustante no afecta significativamente a la abundancia relativa de los componentes atómicos detectados mediante esta técnica.

#### Inspección superficial de las membranas mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Para estudiar la influencia del antiincrustante en el proceso de formación de incrustaciones salinas, se realizaron pruebas DRX a fragmentos de membranas provenientes de los ensayos con carbonato y sulfato cálcico, en presencia de Dispersene E-131.

En la tabla 4.9 pueden observarse las diferentes formas mineralógicas encontradas sobre la superficie de la membrana en los experimentos con carbonato y sulfato de cálcico, en presencia y ausencia de antiincrustante.

Las principales formas mineralógicas encontradas en los ensayos con carbonato cálcico y sulfato cálcico fueron la calcita y el yeso respectivamente. Sin embargo, en los análisis DRX efectuados a fragmentos de membrana procedentes del ensayo con carbonato cálcico y Dispersene E-131, además de la calcita, se identificaron pequeñas cantidades de otros polimorfos como son la vaterita y el aragonito. Además se detectó óxido de calcio, en baja proporción. Este compuesto pudo originarse por la descomposición de la calcita.

Ensayo	Mineral	Fórmula
CaCO <sub>3</sub>	Halita Calcita	NaCl CaCO <sub>3</sub>
CaCO <sub>3</sub> + Dispersene E-131	Halita Calcita Óxido de Calcio Vaterita Aragonito	NaCl CaCO <sub>3</sub> CaO CaCO <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub>
CaSO <sub>4</sub>	Halita Yeso	NaCl CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
CaSO <sub>4</sub> + Dispersene E-131	Halita Yeso	NaCl CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>

*Tabla 4.9. Composición mineralógica de las incrustaciones en los diferentes ensayos con sales, en presencia y ausencia de antiincrustante, obtenida mediante DRX.*

#### **4.2.3. Conclusiones.**

---

En este capítulo se han presentado los resultados del seguimiento realizado sobre los procesos de ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa, por efecto de sales inorgánicas y coloides tanto en configuración plana como en espiral.

Si bien se han realizado ensayos de ensuciamiento en dos desaladoras diferentes, como son la célula de flujo (configuración plana) y la planta Marincó Junior-100 para membranas de 2540 pulgadas (configuración espiral), los resultados del seguimiento de los principales parámetros de control de planta fue mas adecuado en la primera.

Así, la sencillez en el esquema de proceso de la célula de flujo, el uso de pequeños fragmentos de membrana en configuración plana y la versatilidad de este equipo a la hora de modificar las características de las soluciones de alimentación, lo hacen muy adecuado para realizar un seguimiento minucioso, tanto de la cantidad como de la calidad del permeado, durante el ensuciamiento de las membranas.

La evolución del flujo de permeado y el rechazo salino durante los ensayos de ensuciamiento por incrustaciones de sulfato cálcico, solamente pudo evaluarse adecuadamente en configuración plana, ya que en configuración espiral se produjo un rápido colapso del sistema, por la acumulación de una gruesa capa incrustante, debido a las causas ya discutidas en la presentación de los datos. Estos resultados avalan las consideraciones anteriores sobre la idoneidad de la célula de flujo para la realización de estudios sobre ensuciamiento.

En líneas generales, y con la excepción anterior, pueden realizarse las siguientes conclusiones a la luz de los resultados obtenidos en el presente capítulo:

- La formación de incrustaciones producidas por la presencia en el agua de alimentación de sulfato cálcico y carbonato cálcico en determinadas condiciones de saturación, producen una pérdida de permeabilidad de la membrana que se traduce en una reducción del rendimiento de la unidad de ósmosis inversa.
- En las condiciones de operación impuestas en los ensayos en configuración plana, la presencia de carbonato cálcico en la alimentación tiene mayor



influencia en el ensuciamiento por precipitación de sales que el sulfato cálcico, en iguales condiciones de saturación.

- Se producen incrustaciones de carbonato cálcico sobre la membrana, incluso en situaciones en las que este compuesto se encuentra en condiciones subsaturadas en el agua de alimentación, de tal manera que su precipitación se intensifica en situaciones en las que se supera su límite de solubilidad. Para el sulfato cálcico, en cambio, son necesarias condiciones de sobresaturación en el agua de aporte, para apreciar pérdidas en la permeabilidad de la membrana por efecto de la precipitación de éste compuesto, en las condiciones de operación.
- El ensuciamiento por Aerosil®200 se debe a la deposición del coloide sobre la superficie de la membrana, generándose una pérdida de permeabilidad que se traduce en una reducción del rendimiento de la unidad. A medida que aumenta la concentración de Aerosil®200 en el agua de aporte, aumenta también la caída de caudal producido.
- El Aerosil®200 tiene un efecto ensuciante más acusado que la incrustación de sales minerales (carbonato y sulfato cálcico) en las concentraciones estudiadas, causando no solamente una reducción del flujo de permeado, sino también una leve pérdida de la selectividad en la membrana.
- La presencia de Aerosil®200 en combinación con las sales inorgánicas estudiadas (carbonato y sulfato cálcico), en la corriente de alimentación al sistema, se traduce en una intensificación de los procesos de ensuciamiento, que llevan a una pérdida de producción de permeado.
- Las formas cristalográficas en las que precipitan mayoritariamente el sulfato cálcico y el carbonato cálcico sobre la superficie de la membrana, en las condiciones de operación del sistema, son el yeso ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ) y la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) respectivamente.
- La adición del antiincrustante comercial Dispersene E-131 se tradujo en una mejora significativa de la producción de permeado en los ensayos con carbonato y sulfato de calcio, realizados en configuración espiral.

#### **4.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS MICROALGAS EN EL ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS.**

El objetivo de este capítulo es estudiar las interacciones entre la membrana y las microalgas presentes en el agua de mar, así como los efectos de éstas en el ensuciamiento de las membranas.

Las microalgas constituyen un importante componente de la materia particulada presente en las aguas costeras y estuáricas. Suponen un factor potencialmente relevante en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa, no solamente por su abundancia media y su reducido tamaño, sino también por el posible desarrollo de episodios de florecimiento o “*bloom*” de algas en momentos puntuales (Sunda et al., 2006). Si bien a lo largo de la historia se han registrado episodios de mareas verdes o rojas de origen natural, su ritmo de aparición se ha incrementado durante las últimas décadas debido a efectos de naturaleza antrópica, convirtiéndose en un fenómeno recurrente, en el que han influido tanto el calentamiento global como el progresivo enriquecimiento nutricional de las aguas costeras.

Para llevar a cabo este estudio, se realizó una simulación a escala de laboratorio del efecto que un bloom de algas puede ejercer sobre una desaladora de ósmosis inversa. Para ello, se utilizó como corriente de alimentación al sistema, agua de mar con una alta carga de microalgas y se controlaron los principales parámetros de operación durante el proceso de ensuciamiento subsiguiente. Una vez producido el ensuciamiento de la membrana, se efectuó una autopsia de la misma, para identificar los daños producidos y las características del *biofouling* depositado.

Para asegurar que el proceso de ensuciamiento estuviera condicionado únicamente por la microalga estudiada y evitar la interferencia de otros agentes biológicos presentes en el agua de mar, previamente a la inoculación de la microalga se realizó el pretratamiento del agua. Este tratamiento consistió en un filtrado y posterior desinfección mediante luz ultravioleta. El ensayo de ensuciamiento se realizó en la planta piloto de configuración espiral y utilizando membranas de 2521 pulgadas. Esta planta posee un esquema de funcionamiento comparable al de las plantas industriales y esta provista del instrumental suficiente para efectuar un seguimiento adecuado del experimento. Posteriormente, las pruebas de flujo de la membrana sucia se realizaron en la célula de flujo.

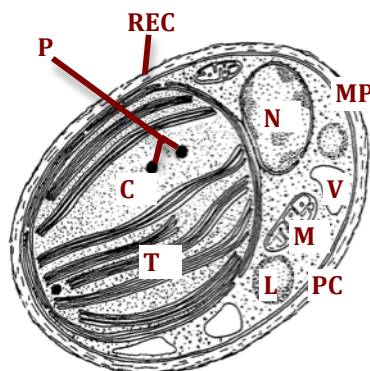
#### 4.3.1. Descripción de la microalga utilizada: *Nannochloropsis gaditana*.

Para la realización del ensayo de ensuciamiento con microalgas se utilizó la especie *Nannochloropsis gaditana*. Se trata de una microalga de la familia *Eustigmatophyceae*, identificada en la Bahía de Cádiz en 1982. Se utilizó un cultivo desarrollado en la Planta de Cultivos Marinos de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz. Las características mas relevantes de esta especie se muestran en la tabla 4.7.

<b><i>Nannochloropsis gaditana</i></b>	
<b>Clase</b>	Chlorophyceae
<b>Familia</b>	Eustigmatophyceae
<b>Especie</b>	<i>N. gaditana</i>
<b>Forma</b>	Elipsoidal
<b>Volumen celular (<math>\mu\text{m}^3</math>)</b>	8
<b>Tamaño celular (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,5-4 x 2,5-3
<b>% Proteínas</b>	36,87
<b>% Lípidos</b>	41,33

Tabla 4.7. Características de la microalga marina *Nannochloropsis gaditana* Lubian.

En la siguiente figura se muestran las principales características ultraestructurales de esta microalga (Lubián, 1982).



C: cloroplasto; MP: membrana plasmática; N: núcleo; M: mitocondria; REC: reticulo endoplastático asociado al cloroplasto; T: tilacoides; PC: pared celular; V: vacuolas; L: lípidos; P: glóbulos plastidiales.

Figura 4.32. Características de la microalga *Nannochloropsis gaditana*.

La elección de este organismo como modelo de microalga para los ensayos de ensuciamiento de membranas se debe a múltiples razones. En primer lugar, se trata de un microalga muy estudiado en los últimos años y cuya explotación comercial presenta en la actualidad un gran interés. Se ha descrito su utilización en diferentes aplicaciones industriales, como son el cultivo para la alimentación de rotíferos en acuicultura (Rocha et al., 2003) o en la producción de biodiesel. No obstante, su uso en este trabajo se fundamenta en algunas de sus características fisiológicas y en la capacidad de esta clorofícea para multiplicarse rápidamente en determinadas condiciones ambientales, produciendo un *bloom* de algas (Sunda et al., 2006).

Una de las características fisiológicas que hacen a este microalga interesante desde el punto de vista de la desalación, es su reducido tamaño. Como puede observarse en la tabla 4.7, su diámetro se reduce hasta las 2,5  $\mu\text{m}$  en determinada configuración espacial (Lubián, 1982), por lo que *N. gaditana* se encuentra en el límite entre el nanoplancton (2-20  $\mu\text{m}$ ) y el picoplancton (0,2-2  $\mu\text{m}$ ). Si tenemos en cuenta que normalmente los filtros de cartucho de las grandes desaladoras tienen una luz de malla de 5  $\mu\text{m}$ , es posible que *N. gaditana* supere los pretratamientos en determinadas condiciones de operación, alcanzando a las membranas. Por ello, es un potencial agente causante del bioensuciamiento.

Además, el hecho de que carezca de flagelo y por tanto de capacidad de movimiento autónomo, así como la inexistencia de zoosporas, son aspectos que facilitan su estudio, tanto en lo relativo al seguimiento del proceso de ensuciamiento de las membranas, como en la limpieza de las mismas.

Como se ha comentado anteriormente, *N. gaditana* puede protagonizar episodios de rápido crecimiento poblacional, en el que debido a un proceso de retroalimentación positiva, se establece una marea densa casi monoespecífica (Sunda et al., 2006).

Aunque este microalga no produce sustancias nocivas, su crecimiento exponencial puede provocar el colapso de la red trófica en los casos mas graves, y en todo caso, la pérdida de especies de importancia económica. Es destacable también su afección sobre las praderas bentónicas, ya que estos ecosistemas juegan un papel crucial como zona de puesta y de cría de alevines de muchas especies marinas (Sunda et al., 2006).

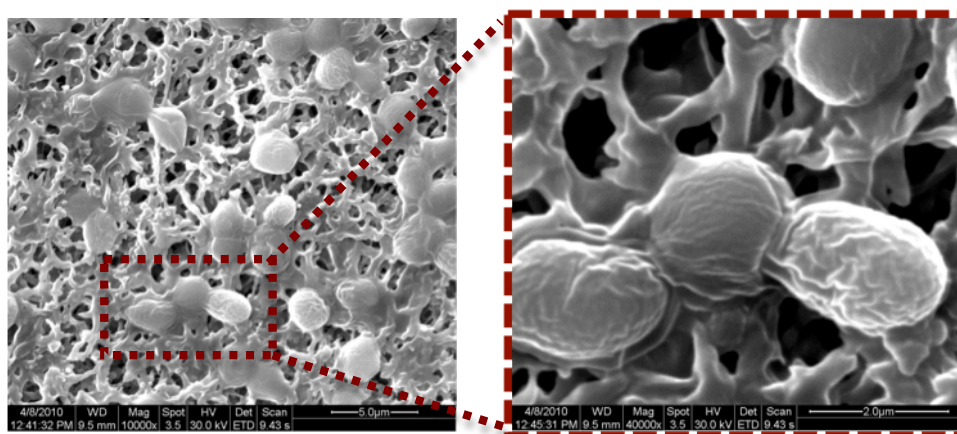
Existen en la bibliografía referencias sobre la formación de mareas verdes formadas por *Nannochloropsis gaditana*. Se han descrito *blooms* de esta especie en las bahías de Great South y Moriches, al sur de Long Island (EEUU) (Sunda et al., 2006). Estos

fenómenos suelen darse en bahías poco profundas, alimentadas por un fuerte aporte de nutrientes de origen antropogénico.

Para simular las condiciones existentes en un *bloom* de algas, inicialmente se realizó el filtrado y la desinfección del agua de mar, adicionándose a continuación el cultivo de *N. gaditana* hasta obtener una concentración de  $8 \times 10^6$  células/ml en el tanque pulmón del sistema.

Finalmente, se realizó una identificación microscópica de la microalga estudiada. Para ello se tomó una muestra del cultivo original y se depositó sobre un filtro de  $0,45 \mu\text{m}$ , que una vez seco y metalizado, se llevó al microscopio electrónico de barrido. En la figura 4.33 pueden observarse las micrografías obtenidas.

En ellas, se identifican claramente las células de *Nannochloropsis gaditana*. A través de esta inspección superficial se constató que el tamaño celular del cultivo se ajustaba bastante al indicado en la bibliografía, con células de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ . Por otro lado, la observación al microscópico de las células aisladas facilitó el reconocimiento de la *N. gaditana* en sesiones de microscopía posteriores, donde ésta se encontraba mezclada con otros componentes sobre la superficie de la membrana.



Micrografía superficial (10000x)

Micrografía a máxima resolución (40000x)

Figura 4.33. Micrografías de *Nannochloropsis gaditana*.

#### 4.3.2. Características del agua de alimentación en el ensayo de ensuciamiento.

---

El agua de mar utilizada en el ensayo de ensuciamiento procedía de los sondeos existentes en la Planta de Cultivos Marinos del Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (C.A.S.E.M.). Su composición química puede observarse en la tabla 4.8. Este agua presentaba una salinidad (37 g/L) ligeramente superior a la media (34-35 g/L).

El fabricante de las membranas establece una salinidad óptima en la corriente de alimentación de 32 g/L, mientras que el agua de mar utilizada tenía 37 g/L. Esta leve diferencia, entre las condiciones de funcionamiento teóricas y las reales, en lo que respecta a la salinidad, hace que durante el proceso tenga que superarse una presión osmótica ligeramente superior, lo que se traducirá en una pérdida de rendimiento de la planta, tanto a nivel de producción de permeado como en el rechazo salino, con respecto a los valores guía estipulados por el fabricante.

---

Tabla 4.8. Analítica del agua de alimentación.

---

Parámetros	
Salinidad (g/L)	37
pH	8.47
Alcalinidad (mM)	2.43
C.O.T. (mg/L)	1.97
S.S. (mg/L)	4.29
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μM)	1.09
SiO <sub>2</sub> (μM)	140
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μM)	39.52
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μM)	7.79
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μM)	26.84

Con anterioridad al aporte de las microalgas en el tanque de alimentación, se realizó un pretratamiento del agua de mar, consistente en un filtrado de 5 μm y una desinfección mediante luz ultravioleta. El objetivo del tratamiento fue eliminar agentes orgánicos o inorgánicos que pudieran estar presentes en el agua bruta, asegurando así que el proceso de ensuciamiento de la membrana durante el ensayo con microalgas, estuviese condicionado únicamente por la presencia de *Nannochloropsis gaditana*. El esquema de proceso puede observarse en la figura 4.34.

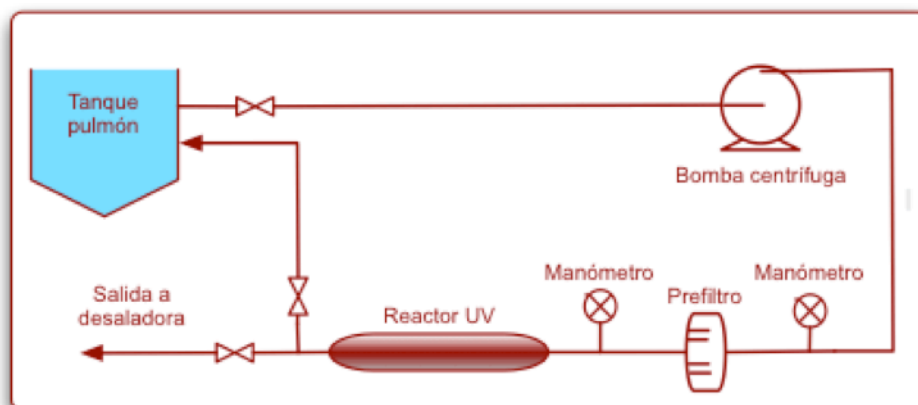


Figura 4.34. Esquema del pretratamiento. Filtrado y desinfección.

### 4.3.3. Estudio del ensuciamiento de la membrana por microalgas.

#### 4.3.3.1. Evolución de la cantidad y calidad del permeado.

En la tabla 4.9 se recoge un resumen de los principales parámetros de operación registrados durante el ensayo de ensuciamiento con microalgas.

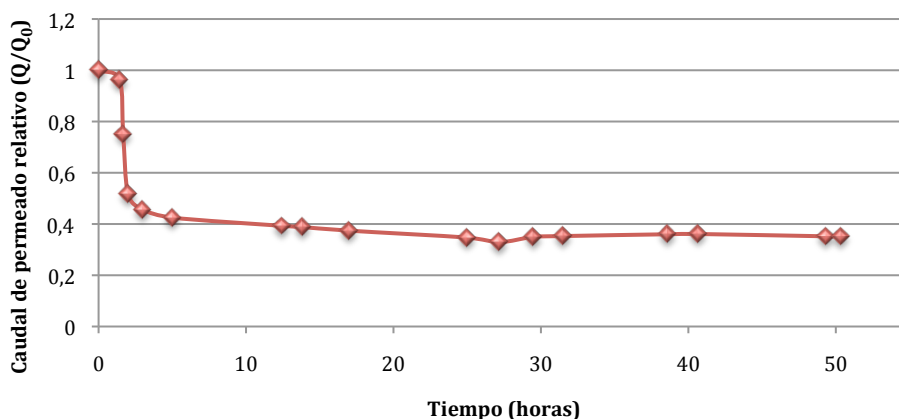
Tiempo (h)	$\Omega_P$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$Q_P$ (L/h)	$\Omega_R$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$Q_R$ (L/h)	$\Omega_A$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
1,42	501	25,07	61233	723,97	59200	25,0
1,67	457	19,54	60773	729,50	59200	25,3
2,00	394	13,47	60277	735,57	59200	25,5
3,00	387	11,88	59945	737,16	59000	26,1
1,42	501	10,50	61233	723,97	59200	25,0
12,42	506	10,23	59202	738,81	58400	25,5
13,83	513	10,09	59190	738,95	58400	25,4
17,00	535	9,74	59162	739,30	58400	25,1
25,00	582	9,05	58904	739,99	58200	25,0
29,50	637	9,10	58503	739,94	57800	25,1
31,50	648	9,20	58511	739,84	57800	24,9
40,67	710	9,40	58323	739,64	57600	24,4
50,33	815	9,34	58317	739,70	57600	23,8

$\Omega_P$ : Conductividad del permeado,  $Q_P$ : Caudal de permeado normalizado,  $\Omega_R$ : Conductividad del rechazo,  $Q_R$ : Caudal de rechazo,  $\Omega_A$ : Conductividad de la alimentación, T: Temperatura del rechazo.

Tabla 4.9. Ensayo de ensuciamiento con microalgas. Principales parámetros de operación.

De forma general se observa que el proceso de ensuciamiento se traduce en una pérdida del flujo de permeado normalizado, conforme se va tapizando la membrana por una capa de *biofouling*. En la figura 4.35 se ha representado la evolución del caudal de permeado relativo durante el ensayo. En el gráfico pueden diferenciarse claramente dos etapas. Inicialmente se produce una drástica caída en la producción de permeado, durante las primeras 5 horas del experimento, que provoca una pérdida acumulada del 57,5 % en el flujo, con respecto los valores alcanzados inicialmente. Esto es debido a que se ha producido un proceso de ensuciamiento intenso y rápido durante la primera etapa del ensayo, debido a la llegada masiva de material particulado a la superficie de la membrana. Si tenemos en cuenta que la desaladora esta provista de un sistema de pretratamiento consistente en un filtro de cartucho de 5  $\mu\text{m}$ , puede afirmarse que una parte importante de la carga microbiológica ha superado sin problemas esta barrera y llegado al elemento de membrana.

Tras la fase inicial de descenso, se produce una estabilización del caudal de permeado normalizado, de manera que la curva de producción mantuvo una pendiente de descenso suave hasta el final del ensayo. El flujo medio en este periodo fue de 200 L/m<sup>2</sup>-día. El cambio de tendencia entre las etapas 1 y 2, responde a la formación de una densa capa de *biofouling* sobre la superficie de la membrana en las primeras horas del experimento, hasta tapizar la totalidad de la superficie disponible. A partir de este punto, se produce la estabilización del sistema.



---

Figura 4.35. Evolución del caudal de permeado relativo en el ensayo de ensuciamiento con microalgas.

---



En la figura 4.36 se representa la evolución de la conductividad del permeado y del factor de rechazo salino durante el experimento. Puede observarse como el proceso de ensuciamiento se tradujo en un ligero aumento del paso de sales a través de la membrana.

Con excepción del primer registro, donde todavía la membrana se estaba adaptando a las nuevas condiciones de operación, existe una tendencia general al aumento en los niveles de conductividad del permeado y por tanto, a una disminución del factor de rechazo, que pasó del 99,33 % inicial al 98,56 % al terminar el ensayo.

Esta evolución del rechazo dista bastante de lo sucedido con la producción de permeado, ya que la caída drástica del caudal registrada en las primeras horas del ensayo (figura 4.35), no tiene un efecto paralelo en el paso de sales. Puede observarse como el rechazo salino se mantiene en torno a valores máximos (99,35 %) durante las primeras 5 horas. A continuación, se inicia una tendencia de descenso suave, con una pendiente media del 1,4 % hasta finalizar el ensayo. Estos resultados indican que el bioensuciamiento solamente se traduce en una reducción de la selectividad de la membrana, cuando se ha desarrollado previamente una capa de algas que cubre la mayor parte de la superficie.

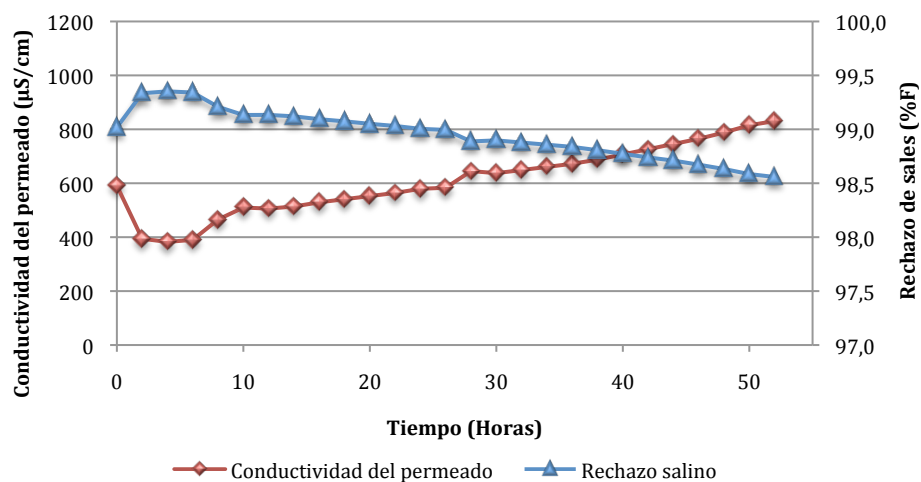


Figura 4.36. Evolución de la conductividad del permeado y del rechazo de sales en el ensayo de ensuciamiento con microalgas.

Si se efectúa un análisis global de los valores de rechazo salino obtenidos, podría concluirse que durante todo el ensayo se obtuvieron unos resultados muy aceptables. En todo momento se registró un factor de rechazo superior al 98,5 %, situándose la media en el 98,84%.

Estos datos se acercan bastante al mínimo rechazo de sales establecido por el fabricante de las membranas (99 %), sobre todo si tenemos en cuenta otros factores como el considerable ensuciamiento producido o la alta salinidad del agua de alimentación (37 g/L).

Puede afirmarse por tanto, que el paso de disolvente y de solutos a través de la membrana obedecen a mecanismos fisico-químicos relativamente independientes.

#### **4.3.4. Autopsia de la membrana procedente del ensayo con microalgas.**

---

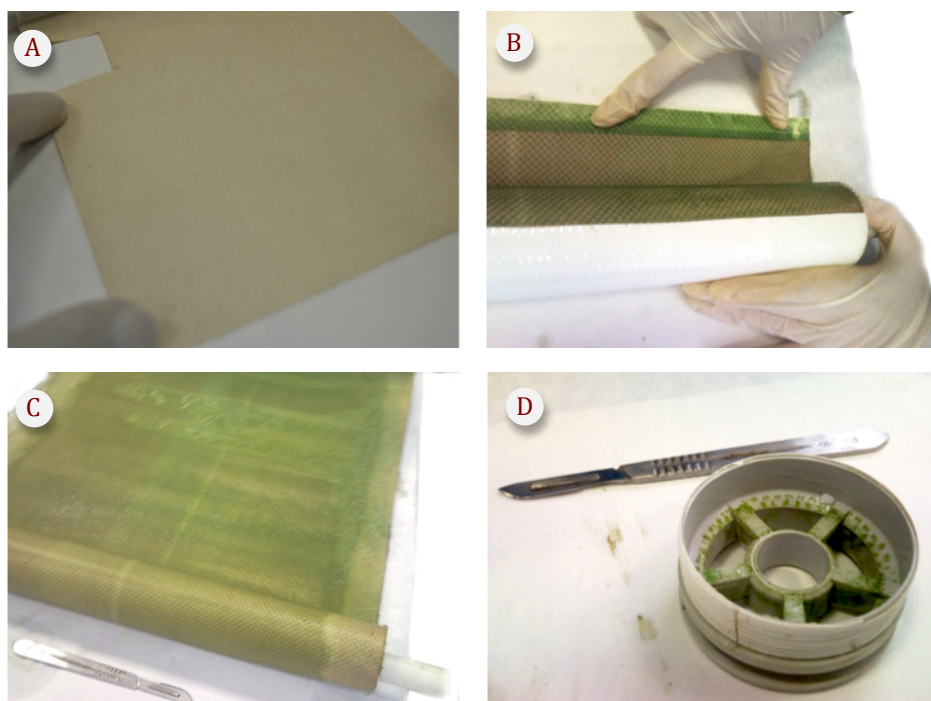
Tras el ensayo de ensuciamiento con microalgas se efectuó la autopsia de la membrana. Este procedimiento ya ha sido descrito con anterioridad en el apartado de metodología y plan de trabajo.

Se procedió a inspeccionar tanto exterior como interiormente el elemento de membrana, para a continuación realizar una prueba de flujo y retención de sales en la célula de flujo y finalmente se efectuaron micrografías y análisis de energía dispersiva (EDS) usando el microscopio electrónico de barrido.

##### **4.3.4.1. Inspección externa del elemento de membrana.**

Se comprobó la integridad física de la carcasa, así como el tubo de producto, descartando la presencia de roturas y deformaciones (Figura 4.37). No se detectó efecto telescopio.

La inspección de la suciedad en la entrada y salida de la membrana nos permite comprobar la presencia de restos de algas tanto en el anillo de entrada como en el de salida (figura 4.37D), lo que confirma la baja eficacia del pretratamiento.



A: Membrana limpia.

B: Desenrollado de la membrana sucia.

C: Membrana ensuciada con microalgas.

D: Detalle del anillo de entrada sucio.

Figura 4.37. Fotografías del ensayo de ensuciamiento con microalgas.

#### 4.3.4.2. Inspección interna del elemento de membrana.

Una vez cortada y desenrollada la membrana, se comprobó la integridad de las hojas, el soporte y las líneas de pegamento, estando todos estos elementos en un estado adecuado. Cabe destacar la existencia de una densa capa de *fouling* sobre la cara activa de la membrana.

Como puede apreciarse en la figura 4.37C, la distribución del depósito era homogénea, ocupando la totalidad de la superficie disponible. Este tipo de distribución se justifica en la alta concentración de microalgas presente en la corriente de alimentación y en las reducidas dimensiones de la membrana ( $1,11 \text{ m}^2$ ).

El material depositado tenía un color verde intenso y estaba constituido por partículas de grano muy fino.

#### 4.3.4.3. Evaluación de la membrana. Prueba de flujo y retención de sales.

Tras la apertura y el corte de los fragmentos de membrana procedentes del ensayo de ensuciamiento con microalgas, se realizaron ensayos en la célula de flujo para corroborar los valores de rechazo salino y pérdida en el flujo de permeado obtenidos en el ensayo en configuración espiral.

Se probó el flujo y la capacidad de retención de sales en la célula de flujo. Para ello, se realizó un experimento con uno de los fragmentos de membrana extraídos y manteniendo las condiciones de operación marcadas por el fabricante de las membranas (55,16 bares de presión y una corriente de alimentación con 32 g/L NaCl).

Como puede apreciarse en la tabla 4.10, en comparación con el flujo de la membrana limpia, se ha producido una importante pérdida en la permeabilidad de la membrana debido al bioensuciamiento (49,09 %), pasándose de 0,51 L/h a 0,28 L/h.

Sin embargo, el proceso de ensuciamiento no parece haber influido de manera importante en la selectividad de la membrana, ya que se obtuvo un rechazo salino del 98,31 %, lo que supone una pérdida de solo el 0,46 % en comparación con el blanco. Los resultados representados en la tabla 4.10 se utilizaron como valores de referencia para los ensayos de limpieza, realizados posteriormente.

---

Tabla 4.10. Resultados de la prueba de flujo con membrana limpia y sucia.

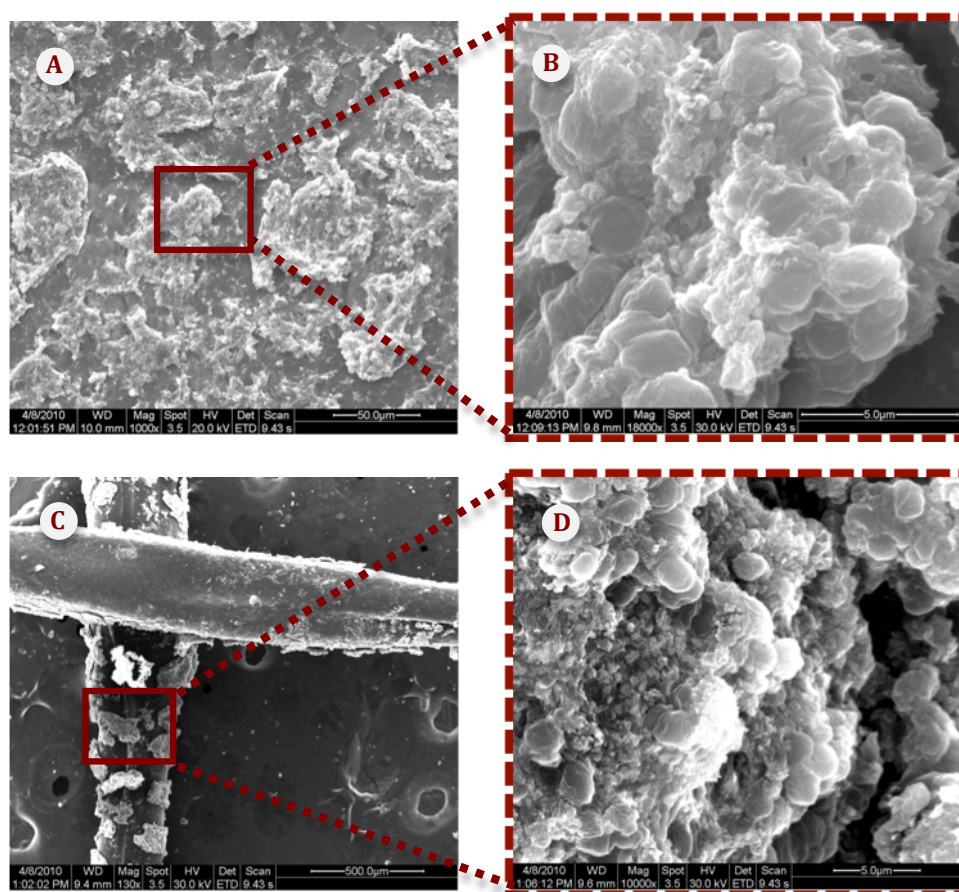
---

Parámetros	$Q_P$ (L/h)	$\Omega_P$ ( $\mu S/cm$ )	%F
Membrana limpia	0,51	721	98,77
Membrana sucia	0,28	988	98,31

$\Omega_P$ : Conductividad del permeado,  $Q_P$ : Caudal de permeado normalizado, %F: Rechazo de sales.

#### 4.3.4.4. Inspección microscópica de la membrana sucia.

La observación al microscopio electrónico de barrido mostró una gran abundancia de microalgas sobre la membrana estudiada. Esta masa de microorganismos ocupaba la mayor parte del área disponible y formaba una serie de aglomerados donde las células se mezclaban con otros materiales biológicos originando una importante capa de *biofouling*. En la figura 4.38 se muestran una serie de micrografías donde puede observarse la capa de material depositado sobre la superficie de la membrana y el tapizado del espaciador.



A: Micrografía superficial (1000x).

B: Acumulo de biofouling ampliado (18000x).

C: Espaciador tapizado por microalgas (130x).

D: Microalgas sobre espaciador (10000x)

Figura 4.38. Fotografías del ensayo de ensuciamiento con microalgas.

La fotografía 4.38A refleja el aspecto general de la membrana una vez sucia. La figura 4.38B muestra el *biofouling* en detalle, mediante la ampliación de una zona determinada donde se detectaba una gran acumulación de material.

La imagen, realizada a 18000 aumentos, permite visualizar el aspecto de las microalgas depositadas, las cuales forman una capa de material heterogéneo donde pueden identificarse con facilidad las células individuales de *Nannochloropsis gaditana* como estructuras esferoides integradas en una matriz donde existe material biológico variado. Este material biológico podría estar formado por diferentes componentes extracelulares excretados por los microorganismos, así como por restos celulares dañados por el efecto de la presión, durante el proceso de ensuciamiento.

Las micrografías 4.38C y 4.38D corresponden a la capa de material depositado sobre la superficie del espaciador, lo que evidencian que los depósitos de microalgas no solamente tapizan la membrana, sino que se extienden a otros elementos adyacentes. Así pues, el espaciador también se recubre de una capa de microalgas en algunas partes de su superficie, como puede observarse en la figura 4.38C. Si efectuamos una visualización en detalle de estos acúmulos (figura 4.38D), pueden diferenciarse las células de *N. gaditana* como unidades esferoides integradas en una matriz mas o menos compleja.

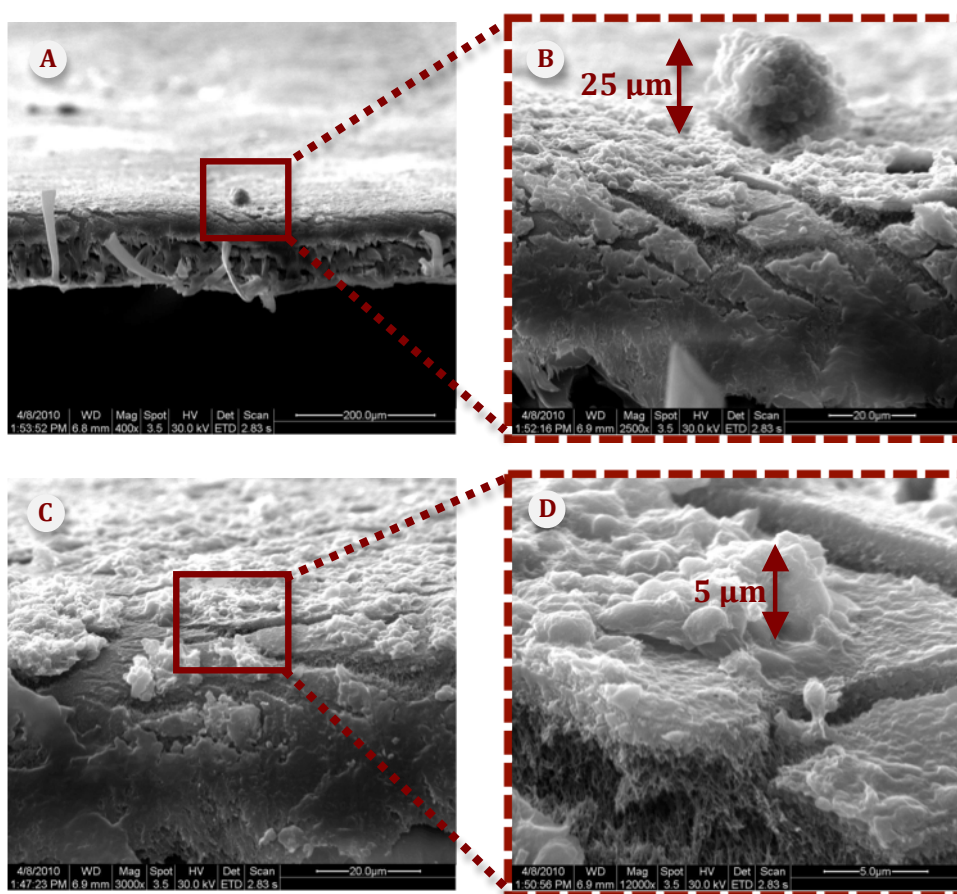
Sin embargo, la localización de los depósitos sobre el espaciador no fue homogénea, de manera que la mayor parte de ellos se concentraban en las zonas cercanas a las intersecciones del material plástico. Esto puede explicarse porque éstas son zonas de remanso hidráulico y por tanto se favorece la adhesión de materiales arrastrados por la corriente de alimentación.

La contaminación biológica de la malla espaciadora puede afectar al papel hidrodinámico que este elemento posee en el interior de la membrana, si el crecimiento celular adherido al espaciador llega a ser importante, puede producir una reducción del papel de espaciador como generador de turbulencias en el canal de alimentación-rechazo.

El establecimiento de un flujo turbulento en las inmediaciones de la membrana puede ser un factor importante para evitar la posible deposición de material en suspensión y la formación de incrustaciones salinas. De este modo, una disminución en el flujo turbulento debido al tapizado del espaciador, inicia un proceso acelerado de ensuciamiento de la membrana, facilitando la deposiciones de material y la

capacidad de la capa de *biofouling* en formación para atrapar otras células o partículas suspendidas.

La figura 4.39 muestra varias micrográficas de corte transversal. En la fotografía A se representa una vista global de la capa de ensuciamiento, así como de la estructura transversal de la membrana, realizada con una magnificación de 400x. Aquí no solamente se observa el espesor relativo del depósito respecto al resto de la membrana, sino que pueden diferenciarse las capas que componen la estructura de la membrana.



A: Estructura transversal de la membrana (400x).

B: Medida del espesor de un agregado (2500x).

C: Vista general de la capa de biofouling (3000x).

D: Medida del espesor de la capa de fouling (12000x)

Figura 4.39. Micrográficas de corte transversal procedentes del ensayo de ensuciamiento con microalgas.



Aunque no se distingue claramente la división entre las capas de poliamida aromática y polisulfona debido a que la primera es extremadamente fina (0,2-0,5  $\mu\text{m}$ ), si se aprecian los filamentos de poliéster donde descansan las capas superiores. El poliéster, situado en la base de esta estructura compuesta, permite una evacuación rápida del permeado, minimizando la pérdida de carga. Para visualizar el aspecto de la capa de polisulfona, es necesario observar la imagen D, ya que en esta foto, los desgarros producidos por el bisturí durante el corte del fragmento de membrana, dejaron a la vista este estrato.

La micrografía 4.39 B y D muestran estimaciones del espesor de la capa de *biofouling* depositado. En la imagen B se aprecia un agregado formado por la acumulación de células y de material biológico diverso. A lo largo de la superficie de la membrana se encontraron de forma dispersa agregados de este tipo. Una estimación cuantitativa de su espesor indica que estas formaciones puede llegar a superar las 25  $\mu\text{m}$ .

En la fotografía 4.39D se realiza la ampliación a 12000x de una zona cercana al corte transversal, donde se distingue con detalle tanto el aspecto como el espesor medio del depósito. Puede observarse que las células se adhieren unas a otras formando estructuras compactas de aspecto gelatinoso. A menudo la capa esta formada por más de una célula, de manera que éstas se superponen dando lugar a una capa de unas 5  $\mu\text{m}$  de espesor medio. Estas acumulaciones de material biológico sobre la superficie provocan una notable resistencia al paso del agua. Esto se traduce en una disminución de la permeabilidad de la membrana, explicando el drástico descenso registrado en el flujo de permeado durante el ensayo de ensuciamiento.

El transporte de las células desde el seno de la disolución hasta su adhesión a la superficie de la membrana, está controlado por fuerzas hidrodinámicas. En la zona más cercana a la membrana el régimen de flujo origina una capa hidrodinámica controlada por varios factores, como son la velocidad tangencial, el flujo de permeado, la viscosidad del fluido y la propia rugosidad de la superficie (Characklis, 1981). Sin embargo, durante el proceso de ensuciamiento, los microorganismos son capaces de superar esta barrera hidrodinámica debido múltiples fenómenos como son el movimiento Browniano, las fuerzas asociadas al flujo de permeado, que en este tipo de membranas es un componente muy importante, y la difusión (Flemming, 1993). Por otro lado, el flujo tangencial de la corriente de rechazo, promueve la migración lateral del material (Belfort, 1989), sobre todo cuando los acúmulos exceden determinado tamaño.



#### 4.3.5. Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos en este capítulo, en el que se ha realizado un seguimiento de membranas que han sufrido un ensuciamiento severo por microalgas, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Cuando la corriente de alimentación de la planta desaladora posee una abundante cantidad de microalgas, se produce un rápido e intenso ensuciamiento.
- Los sistemas de pretratamiento basados en filtros de 5  $\mu\text{m}$  se ven superados por la entrada de microalgas a los elementos de membrana, lo que se traduce en una importante reducción de la producción de permeado.
- Ante a la entrada severa de microalgas en el elemento de membrana, se da inicialmente una primera etapa de rápido ensuciamiento de la misma, que se traduce en una caída de la producción de permeado, seguido de una estabilización posterior, cuando las condiciones hidrodinámicas del sistema no permite un mayor crecimiento del espesor de la capa de *biofouling*.
- El ensuciamiento severo por microalgas apenas afecta la selectividad de la membrana. Así pues, aunque el factor de rechazo salino sufre una pequeña disminución, ésta no es comparable con la drástica pérdida del flujo de permeado, y se detecta una vez superada la primera etapa de rápido ensuciamiento. Esto indica que el rechazo salino solamente se ve afectado cuando ya se ha formado previamente una densa capa de células sobre la superficie de la membrana, que ejerce una cierta resistencia al paso del fluido.
- En las condiciones de operación establecidas y utilizando membranas de pequeño tamaño (2521 pulgadas), las microalgas tapizan homogéneamente toda la superficie disponible de la membrana, extendiéndose también por cualquier superficie cercana, como son las mallas espaciadoras, sobre todo en las intersecciones del material plástico, y los anillos de entrada-salida.

#### **4.4. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS DEL SISTEMA EN EL ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS DE OSMOSIS INVERSA.**

La producción de permeado en cualquier planta desaladora o desalobradora que utilice la tecnología de ósmosis inversa, depende de una serie de factores que determinan el flujo trans-membrana. Estos factores son la resistencia de la membrana al paso del fluido, la presión transmembrana, el nivel de ensuciamiento de la superficie y las condiciones hidrodinámicas del sistema (Stephenson, 2000).

Las condiciones hidrodinámicas determinan, en gran medida, la producción de permeado, no solamente por su influencia directa en el paso de fluido a través de la membrana, sino también porque tiene un importante papel en los procesos desencadenantes del ensuciamiento (Lee and Lee, 2000).

La hidrodinámica del fluido en las inmediaciones de la membrana depende, tanto de parámetros relacionados con el diseño de los elementos de membrana, como de las condiciones de operación en planta.

Así pues, parámetros de diseño como el tipo de enrollamiento del elemento de membrana (configuración plana o espiral), o las características de la malla espaciadora, influyen en las condiciones hidrodinámicas de la interfase membrana-fluido (Sablani et al., 2002). La malla espaciadora esta provista de una serie de canales de distribución que ayudan al reparto homogéneo del fluido en toda la superficie útil de la membrana y además favorece la generación de turbulencias que dificultan la deposición y/o precipitación de materiales (Schwinge et al., 2002).

Por otra parte, el control de determinados parámetros de operación como el caudal de alimentación, que determina la velocidad tangencial en la corriente de alimentación-rechazo, o la presión de operación, inciden también sobre las condiciones hidrodinámicas del sistema. Es especialmente relevante el papel de la velocidad tangencial en el canal de alimentación-rechazo, ya que este parámetro tiene gran influencia en los principales procesos desencadenantes del ensuciamiento de las membranas.

Puede afirmarse que la velocidad tangencial interviene en fenómenos como la polarización por concentración, o la estabilización electrostática de los coloides presentes en la corriente de alimentación-rechazo, siendo un parámetro fundamental en el establecimiento del régimen de flujo existente en las

inmediaciones de la membrana (Lee and Lee, 2000). También es muy importante su influencia en los mecanismos de formación de incrustaciones salinas .

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos al investigar las interacciones membrana-condiciones hidrodinámicas del sistema en condiciones de laboratorio. Se ha probado la influencia de parámetros de diseño como el tipo de enrollamiento o la malla espaciadora en la producción de permeado. Además se realizaron experimentos tendentes a evaluar el efecto de la velocidad tangencial, tanto en el régimen de flujo, como en los procesos de cristalización de sales sobresaturadas en la corriente de alimentación y sobre la superficie de la membrana.

Para la realización de los ensayos se utilizaron dos plantas desaladoras diferentes. Los experimentos en configuración plana se llevaron a cabo en la célula de flujo, mientras que en las pruebas de configuración espiral, el equipo utilizado fue la desaladora Marincó Junior-100, que aloja membranas espirales de 2540 pulgadas. Ambas plantas piloto fueron descritas en el apartado de metodología.

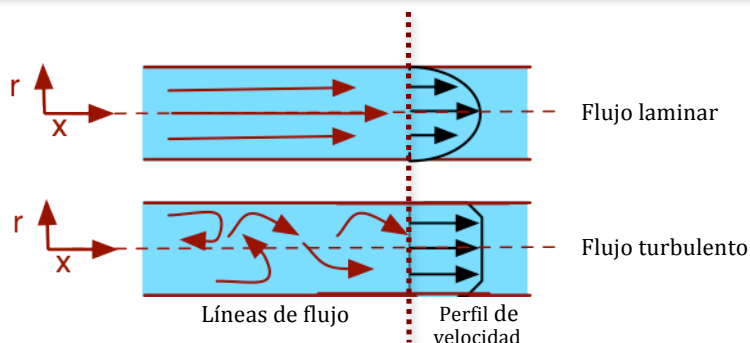
#### **4.4.1. Régimen de flujo en el canal de alimentación-rechazo.**

---

Para entender los mecanismos que intervienen tanto en el flujo trans-membrana, como en los procesos de ensuciamiento debidos a la deposición de sales y coloides, es necesario estudiar las condiciones hidrodinámicas que tienen lugar a nivel de la capa activa de las membranas. En este punto, un parámetro importante a conocer, es el tipo de régimen de flujo imperante en esta zona.

Cuando la corriente de alimentación fluye por un tubo recto, pueden establecerse dos regímenes de flujo básicos: laminar y turbulento. El comportamiento de ambos tipos de flujo se representa en la figura 4.40.

En el flujo laminar el movimiento del fluido es ordenado, estableciéndose líneas de corriente paralelas en forma de capas cilíndricas coaxiales que no se mezclan entre sí. El perfil de velocidades del flujo laminar tiene forma de parábola, con una velocidad máxima en el eje del tubo y mínima en su pared. El flujo turbulento, en cambio, presenta un movimiento caótico y desordenado, en el que las líneas de corriente forman trayectorias irregulares y remolinos aperiódicos. Aquí la distribución de la velocidad es más plana (tipo pistón) dándose una reducción brusca de la velocidad en la zona adyacente a la pared de la tubería.



*Figura 4.40. Comportamiento de las líneas de flujo y distribuciones de velocidad en fluidos con régimen laminar y turbulento.*

El régimen de flujo imperante en el canal de alimentación-rechazo de la membrana constituye un parámetro relevante de cara a conocer los mecanismos desencadenantes del ensuciamiento. Así, el régimen turbulento favorece el transporte de los materiales suspendidos en la corriente de alimentación, minimizando la sedimentación de los mismos sobre la superficie de la membrana. Además la generación de turbulencias minimiza los efectos de la concentración por polarización (Sablani et al., 2002).

El número de Reynold (Re) permite la caracterización del tipo de régimen de flujo (laminar o turbulento), en una conducción, mediante la comparación de las fuerzas inerciales y viscosas que intervienen en el movimiento del fluido. Este es un parámetro adimensional que viene dado por la siguiente expresión:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad [4.8]$$

Donde:

$\rho$ : densidad de la solución (M/L<sup>3</sup>).

$v$ : velocidad efectiva del fluido en el conducto (L/t).

$D$ : diámetro interno del conducto (L).

$\mu$ : viscosidad dinámica del fluido (M/L·t).

Para conducciones y de forma genérica, se ha establecido que a valores de  $Re \leq 2000$  el flujo será laminar, mientras que  $Re$  de entre 2000 y 4000 indica un flujo de transición. A valores de  $Re \geq 4000$ , el flujo sería turbulento. Sin embargo, las diferencias existentes entre las conducciones circulares y los canales de alimentación-rechazo de las membranas, hacen que la transición entre el flujo laminar y turbulento en los sistemas de membranas, se produzca en un rango diferente de números de Reynolds. Esto es debido a que el canal de alimentación-rechazo esta provisto de una malla espaciadora que funciona como promotor de turbulencias (Sablani et al., 2002). En estas condiciones el flujo de alimentación sufre continuos cambios de trayectoria y múltiples torbellinos por la acción del espaciador, favoreciendo que la transición de régimen laminar a turbulento se produzca a bajos valores de  $Re$ .

Diversos trabajos han estudiado la dinámica de fluidos en membranas de configuración espiral (Schwinge et al., 2002), donde la corriente de alimentación discurre por canales estrechos provistos de espaciador, revelando que la formación de turbulencias en estos sistemas no solamente depende del número de Reynolds, sino también de otros parámetros como son: la configuración de la malla espaciadora, su longitud y el diámetro de sus filamentos.

Por ello, en las condiciones de operación normales en los sistemas de membranas de configuración espiral, el transito desde el régimen laminar al turbulento se da en un rango de  $Re$  que esta entre 300-500, dependiendo de las características del espaciador (Schwinge et al., 2002).

#### **4.4.2. Estimación del Número de Reynolds en módulos de membrana.**

---

En el presente apartado se desarrollará el aparato matemático necesario para la estimación del número de Reynolds en los canales de alimentación-rechazo de membranas de ósmosis inversa.

La expresión general del número de Reynolds (4.8.) esta indicada para conductos circulares. Sin embargo, el canal de una membrana de configuración espiral (o la célula de flujo en nuestro caso), posee una sección más compleja. Para adaptar la ecuación general de  $Re$  a los sistemas de membranas, se sustituye el diámetro interno del conducto ( $D$ ) por el diámetro hidráulico ( $d_h$ ), que equivale a 4 veces el

volumen libre del canal de aporte, partido de la superficie mojada (Palacios and Malfeito, 2000).

$$d_h = \frac{4 \cdot V_{libre}}{S_{mojada}} \quad [4.9]$$

Por lo tanto, la expresión del número de Reynolds para canales no circulares, puede expresarse de la siguiente manera:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_h}{\mu} \quad [4.10]$$

La velocidad efectiva del fluido en el canal de alimentación-rechazo ( $v$ ), puede calcularse a partir del caudal de alimentación al sistema ( $Q_a$ ) y la sección efectiva del canal de alimentación rechazo ( $A_{eff}$ ), de la siguiente manera (Palacios and Malfeito, 2000):

$$v = v_{eff} = \frac{Q_a}{A_{eff}} \quad [4.11]$$

La sección efectiva del canal de alimentación-rechazo ( $A_{eff}$ ) viene dada por la ecuación:

$$A_{eff} = b \cdot h_c \cdot p \quad [4.12]$$

Donde:

$b$ : ancho del canal (m).

$h_c$ : altura del canal (m).

$p$ : porosidad del espaciador de alimentación-rechazo.

Como se puede observar, el valor de  $A_{eff}$  depende de la porosidad del espaciador alojado en este espacio ( $p$ ). En el caso de que este valor no venga dado por el fabricante, la porosidad puede calcularse mediante la relación entre el volumen vacío y el volumen total del espaciador, a través de la siguiente expresión (Palacios and Malfeito, 2000):

$$p = \frac{(V_{tot} - V_{sp})}{V_{tot}} \quad [4.13]$$

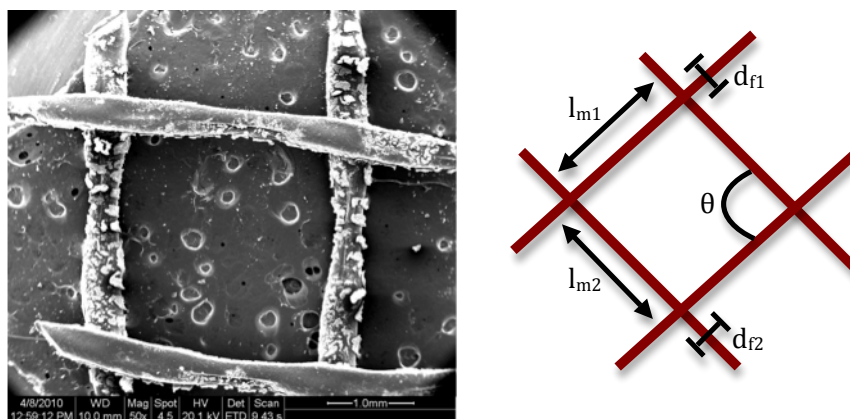
Donde:

$V_{tot}$ : volumen total del canal ( $m^3$ ).

$V_{sp}$ : volumen del espaciador ( $m^3$ ).

El valor de la porosidad del espaciador oscila entre 0,8 y 0,95, dependiendo de su geometría.

Para calcular el volumen del espaciador, será necesario conocer las características geométricas de éste. A continuación se muestra un esquema donde se aclara la geometría del espaciador utilizado en los ensayos.



$l_m$ : longitud de los hilos;  $d_f$ : Diámetro de los hilos;  $\theta$ : Angulo de intersección entre los hilos.

Figura 4.41. Micrografía SEM del espaciador de alimentación-rechazo y esquema de su estructura geométrica.

Atendiendo a la estructura geométrica del espaciador reflejada en la Figura 4.41, el volumen de la malla del canal de alimentación-rechazo puede expresarse como (Palacios and Malfeito, 2000):

$$V_{sp} = (d_{f1}^2 \cdot l_{m2} + d_{f2}^2 \cdot l_{m1}) \cdot \frac{\pi}{4} \quad [4.14]$$

Como el diámetro de los hilos es constante y la estructura de la malla es cuadrada, la expresión [4.14] puede simplificarse, teniendo en cuenta que:

$$d_{f1} = d_{f2} \quad ; \quad l_{m1} = l_{m2} \quad [4.15]$$

Por lo tanto, la ecuación [4.14] quedaría de la forma:

$$V_{sp} = d_f^2 \cdot l_m \cdot \frac{\pi}{2} \quad [4.16]$$

Por otra parte, el volumen total del canal ( $V_{tot}$ ) se expresa como:

$$V_{tot} = S_{mes} \cdot h_{sp} \quad [4.17]$$

Donde:

$S_{mes}$ : superficie de la malla del espaciador ( $m^2$ ).

$H_{sp}$ : espesor del espaciador (m).

La superficie de la malla del espaciador ( $S_{mes}$ ) sería:

$$S_{mes} = l_m^2 \cdot \text{Sen}\theta \quad [4.18]$$

Como los hilos del espaciador tienen una estructura cuadrada, el ángulo  $\theta$  vale  $90^\circ$ , y por tanto, la expresión de  $S_{mes}$ , puede reducirse a:

$$S_{mes} = l_m^2 \quad [4.19]$$



Sustituyendo la ecuación [4.19] en la [4.17], tenemos que el volumen total del espaciador puede calcularse como:

$$V_{tot} = l_m^2 \cdot h_{sp} \quad [4.20]$$

Una vez conocidas las expresiones que definen el volumen del espaciador ( $V_{sp}$ ) y el volumen total del canal ( $V_{tot}$ ), expresados en las ecuaciones [4.16] y [4.20], mediante sustitución en la ecuación [4.13], obtenemos la porosidad del espaciador:

$$p = 1 - \left( \frac{\pi \cdot d_f^2}{2 \cdot l_m \cdot h_{sp}} \right) \quad [4.21]$$

El otro factor del que depende el número de Reynolds, como se ha visto en la ecuación [4.10], es el diámetro hidráulico.

Como se ha visto en la ecuación [4.9], el diámetro hidráulico equivale a 4 veces el volumen libre del canal de aporte, partido de la superficie mojada.

$$d_h = \frac{4 \cdot V_{libre}}{S_{mojada}}$$

La expresión anterior [4.11] puede expresarse también como:

$$d_h = \frac{4 \cdot (V_{tot} - V_{sp})}{(S_{fc} - S_{sp})} \quad [4.22]$$

Donde:

$S_{fc}$ : superficie mojada del canal (m<sup>2</sup>).

$S_{sp}$ : superficie mojada por el espaciador (m<sup>2</sup>).

A partir de la ecuación 4.13, la porosidad también puede expresarse como:

$$p = 1 - V_{sp} / V_{tot} \quad [4.23]$$

Por otra parte y considerando que la superficie específica del espaciador ( $S_{v,sp}$ ) puede expresarse como (Palacios and Malfeito, 2000):

$$S_{v,sp} = S_{sp} / V_{sp} \quad [4.24]$$

El diámetro hidráulico ( $d_h$ ) vendrá dado por la ecuación (Palacios and Malfeito, 2000):

$$d_h = \frac{4 \cdot p}{\left[ \left( \frac{2}{h_{sp}} \right) + (1 - p) \cdot S_{v,sp} \right]} \quad [4.25]$$

Combinando las ecuaciones [4.10], [4.11] y [4.12], podemos expresar el número de Reynolds mediante la siguiente expresión:

$$Re = \frac{\rho \cdot Q_a \cdot d_h}{\mu \cdot b \cdot h_c \cdot p} \quad [4.26]$$

Para el cálculo del número de Reynolds en las plantas de configuración espiral, la porosidad ( $p$ ) y el diámetro hidráulico ( $d_h$ ) son propiedades específicas del espaciador, y por tanto constantes de diseño de la membrana. Igualmente, la anchura ( $b$ ) y altura ( $h_c$ ) del canal también dependerán de la membrana utilizada.

Las membranas de las dos plantas de configuración espiral utilizadas comparten el mismo espaciador y tienen las mismas dimensiones en cuanto a la altura y anchura del canal de alimentación-rechazo, diferenciándose solamente en la longitud del canal (40 pulgadas frente a 21 pulgadas). En la tabla 4.10 se muestran los valores de ( $p$ ), ( $d_h$ ), ( $b$ ) y ( $h_c$ ) en las membranas de configuración espiral.

Sin embargo, en el caso de la célula de flujo, existe mucha más versatilidad para trabajar en diferentes condiciones de diseño y flujo. Para estudiar la influencia de los diferentes parámetros que determinan el régimen de flujo en configuración plana, se

realizaron pruebas de flujo y de ensuciamiento en configuración plana, introduciendo variaciones en el espaciador y en el caudal de alimentación del sistema y calculando posteriormente el número de Reynolds en cada uno de los casos estudiados. Estos resultados se muestran en apartados posteriores.

*Tabla 4.10. Constantes de diseño en membranas de configuración espiral.*

Constantes de diseño	Nomenclatura	Unidades	Membrana espiral
<b>Porosidad</b>	$p$	-	0,857
<b>Diámetro hidráulico</b>	$d_h$	(m)	$1,067 \cdot 10^{-3}$
<b>Anchura del canal</b>	$b$	(m)	1,3
<b>Altura del canal</b>	$h_c$	(m)	$8 \cdot 10^{-4}$

#### **4.4.3. Influencia del tipo de configuración de la membrana en las condiciones hidrodinámicas del sistema.**

Para estudiar la influencia del tipo de configuración de la membrana (plana o espiral) en el proceso de ensuciamiento, es necesario conocer las condiciones hidrodinámicas que se dan en la interfase fluido-membrana, lo que implica conocer el Número de Reynolds del sistema. Para ello, en el presente apartado se presentan los resultados obtenidos del análisis de la producción de permeado y del régimen de flujo en las inmediaciones de la membrana, en ensayos realizados en configuración plana y espiral, y con aguas que contenían coloides (Aerosil®200) y sales inorgánicas, como son el sulfato de calcio y el carbonato de calcio.

En los ensayos con coloides se utilizó una disolución de 50 mg/l de Aerosil®200, mientras que en el caso de las sales inorgánicas se ajustó la concentración en el tanque pulmón al límite de solubilidad de la sal en las condiciones de operación del sistema. En ambos casos, la disolución de alimentación se enriqueció con 32 g/L de cloruro sódico, para alcanzar una presión osmótica acorde con las recomendaciones del fabricante de las membranas.

Para llevar a cabo los experimentos se emplearon las mismas membranas de ensayos anteriores (Hydranautics SWC2). Las plantas desaladoras utilizadas fueron la Maringo Junior-100, que alojó membranas espirales de 2540 pulgadas, y la célula

de flujo marca Osmonics, donde se introdujeron fragmentos de la membrana en configuración plana. Los ensayos se realizaron de forma paralela, con el fin de asegurar idénticas condiciones tanto en los parámetros de operación, como en las características del agua de aporte. Se ajustó el caudal de alimentación en la célula de flujo para que la relación entre las concentraciones del agente ensuciante y la superficie de la membrana fuera idéntica entre los ensayos en configuración plana y espiral.

De esta manera, pueden compararse los caudales de permeado relativo y las condiciones de flujo existentes en los ensayos en configuración plana y espiral, analizando la influencia del tipo de enrollamiento en el rendimiento de la unidad.

#### **4.4.3.1. Influencia del enrollamiento de la membrana en el flujo de permeado.**

En la figura 4.42 se muestra la evolución comparada del caudal de permeado relativo en los ensayos en configuración plana y espiral, tanto para los ensayos con coloides como con sales inorgánicas. En todos los ensayos, las pruebas realizadas registraron una menor caída del flujo de permeado en la configuración plana que en la espiral. A nivel cuantitativo, la disminución de la producción originada exclusivamente por el tipo de enrollamiento de la membrana osciló entre 11,2% registrado en el ensayo con coloides y el 17,3 % del experimento con sulfato cálcico.

Globalmente, la caída media de caudal en estas pruebas de ensuciamiento osciló entre el 18,5-41,8%, de manera que los ensayos más afectados por fenómenos de ensuciamiento, fueron aquellos en los que la membrana estuvo en contacto con una corriente de alimentación cargada con partículas coloidales. Estos experimentos confirman los resultados obtenidos en el capítulo de ensuciamiento coloidal e inorgánico, donde se comentó la gran capacidad de las sustancias coloidales para ensuciar las membranas de ósmosis inversa. En los ensayos con coloides se registró una etapa inicial de adaptación de la membrana a las nuevas condiciones de operación, marcada por una rápida caída de la producción de permeado, originada por la deposición rápida del Aerosil®200, tanto en el experimento de configuración plana como en espiral. La duración media de esta etapa fue de cuatro horas.

Respecto a las sales, el sulfato de calcio provocó un menor descenso en el caudal relativo de permeado que el carbonato de calcio, lo que confirma los resultados obtenidos en apartados anteriores.

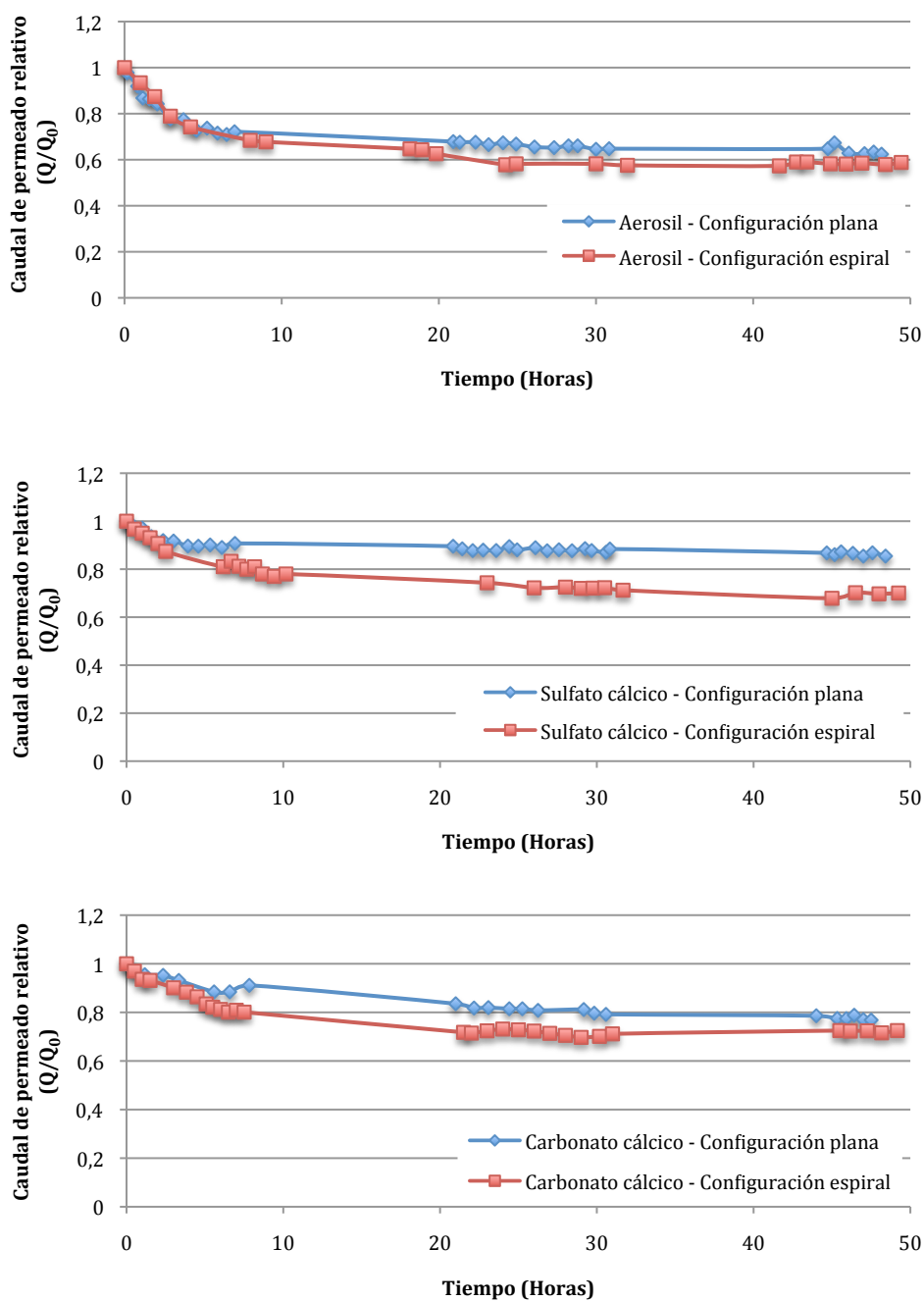


Figura 4.42. Evolución comparada del caudal de permeado relativo en los ensayos en configuración plana y espiral.

#### **4.4.3.2. Influencia del enrollamiento de la membrana en el régimen de flujo.**

Una vez estudiados el efectos de la configuración de la membrana en el proceso de ensuciamiento, se procedió a evaluar las condiciones de flujo en cada tipo de configuración, mediante el cálculo del número de Reynolds.

En la tabla 4.11 se recogen los valores calculados del número de Reynolds, en los ensayos de configuración plana y espiral, para los tres tipos de agentes ensuciantes probados. En los cálculos se aplicó la ecuación [4.26]

El número de Reynolds permite predecir el carácter laminar o turbulento del fluido en las inmediaciones de la membrana. Como se ha comentado, en este tipo de membranas la transición hacia el régimen turbulento se produce con valores de Re de entre 300-500.

---

*Tabla 4.11. Valores del número de Reynolds en configuración plana y espiral.*

---

Número de Reynolds	Configuración plana	Configuración espiral	Diferencia (%)
<b>Aerosil@200</b>	145,3	141	2,96
<b>Sulfato cálcico</b>	133,3	129,4	2,93
<b>Carbonato cálcico</b>	145,3	141	2,96

Los cálculos realizados arrojan cifras de Re que oscilan entre 129,4-145,3. Estos valores son bajos e indican que en todos los experimentos realizados, existe un flujo laminar en el canal de alimentación-rechazo. No obstante, estas pequeñas diferencias en Re, se reflejan en comportamiento del caudal de permeado observado en la figura 4.42, pues la producción en los ensayos en configuración espiral fue ligeramente menor a la obtenida en configuración plana.

Al igual que la producción de permeado, los valores de Re fueron ligeramente menores en los ensayos de configuración espiral, oscilando la diferencia entre 3,9-4,3 unidades, lo que supone que el Re se reduce en un 2,9 % de media al cambiar de configuración plana a espiral. Estos resultados indican que pequeñas diferencias en las condiciones de flujo pueden traducirse en pérdidas leves de producción de permeado, debido al desencadenamiento de procesos de ensuciamiento de las membranas y que el número de Reynolds en el canal de alimentación-rechazo

influye en el flujo de permeado producido y por lo tanto, en el ensuciamiento de la membrana.

Dado que en los ensayos anteriores de ensuciamiento comparativos entre las configuraciones plana y espiral se mantuvieron constantes la mayor parte de los parámetros de operación, solamente algunas de las variables del número de Reynolds diferirán entre sí dependiendo del tipo de configuración de la membrana.

$$Re = \frac{\rho \cdot Q_a \cdot d_h}{\mu \cdot b \cdot h_c \cdot p}$$

Así, tanto la densidad ( $\rho$ ) como la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) dependen de las características del agua de aporte. El diámetro hidráulico ( $d_h$ ) esta determinado por la porosidad ( $p$ ) y la superficie específica del espaciador ( $S_{v,sp}$ ) y por tanto, dependen del tipo de espaciador. Como en los ensayos en configuración plana y espiral se utilizó la misma solución de aporte e idéntico espaciador, estos parámetros serán constantes.

Debido a ello, las diferencias que se pueden registrar en el número de Reynolds como resultado del uso de membranas con diferente enrollamiento, estarán relacionadas con las características del canal de alimentación-rechazo, como son el ancho ( $b$ ) y el alto del canal ( $h_c$ ), y con el caudal de alimentación al sistema ( $Q_a$ ). Estos parámetros determinan la velocidad efectiva del fluido ( $v$ ), dentro del elemento de membrana o en la cámara de la célula de flujo.

Una vez comparados los resultados obtenidos por los distintos tipos de configuración, si se comparan por otro lado los resultados obtenidos para una misma configuración, pero variando el agente causante del ensuciamiento, estas variaciones en  $Re$  estarán mas ligadas a las propiedades Fisicoquímicas del fluido. Así pues, la presencia de Aerosil®200, carbonato cálcico y sulfato cálcico en la corriente de alimentación, influyen en la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) y en la densidad ( $\rho$ ) de la solución. Esta influencia será proporcional a la concentración de los agentes mencionados.

En el caso del ensayo con Aerosil®200, la concentración utilizada fue de 50 mg/L. A estas concentraciones, las afecciones de los coloides presentes en la solución de aporte sobre  $\rho$  y  $\mu$  serán muy reducidas.

Las concentraciones de las sales estudiadas se ajustaron a sus límites de solubilidad, para obtener una corriente de alimentación saturada en sales, que permitiera la formación de incrustaciones. Sin embargo, el límite de solubilidad de ambas sales es muy diferente, siendo de 3,16 g/L para el sulfato de calcio y de tan solo 0,03 g/L en el caso del carbonato de calcio. Por esta causa, la presencia de carbonato cálcico apenas modifica los valores de  $\rho$  y  $\mu$ , mientras que en la solución saturada en sulfato cálcico, la mayor abundancia de la sal y su influencia sobre  $\rho$  y  $\mu$ , se traducirá en una ligera modificación en el número de Reynolds.

#### **4.4.4. Influencia del espaciador de alimentación-rechazo en las condiciones hidrodinámicas del sistema.**

---

Como se ha comentado, la malla espaciadora de alimentación-rechazo juega un importante papel en la hidrodinámica del sistema. En primer lugar, facilita la distribución homogénea de la corriente de alimentación en toda la superficie de la membrana minimizando la formación de caminos preferenciales. Además, su estructura introduce una serie de interrupciones al flujo de agua, forzando continuos cambios de trayectoria en las líneas de corriente, que favorecen la formación de turbulencias que minimizan los efectos de la concentración por polarización (Sablani et al., 2002).

El presente apartado estudia la interrelación entre las condiciones hidrodinámicas en la interfase membrana-fluido y el proceso de ensuciamiento de las membranas, como resultado de modificaciones en el espaciador de alimentación-rechazo. Para ello se realizaron varios ensayos de ensuciamiento, con los agentes ensuciantes utilizados en apartados anteriores (Aerosil®200, sulfato cálcico y carbonato cálcico), manteniendo constantes todos los parámetros de operación excepto la malla espaciadora.

Las concentraciones de reactivos utilizada fue de 50 mg/L de Aerosil®200 en el ensayo con coloides, y una concentración equivalente a su límite de solubilidad en las pruebas con sulfato cálcico y carbonato cálcico. Como en los ensayos anteriores, para elevar la presión osmótica hasta los valores marcados por el fabricante de las membranas, se añadió una concentración de 32 g/L de cloruro sódico en cada uno de los experimentos.



La planta desaladora utilizada para estos ensayos fue, por razones obvias, la célula de flujo. La gran versatilidad de este equipo permitió la realización de ensayos donde se utilizó tanto la malla espaciadora de alimentación-rechazo convencional como un espaciador modificado, que estaba compuesto por dos mallas superpuestas.

#### **4.4.4.1. Influencia de la malla espaciadora en el flujo de permeado.**

En la figura 4.43 se recogen las curvas de caudal de permeado relativo registradas en los diferentes ensayos con malla espaciadora simple y doble.

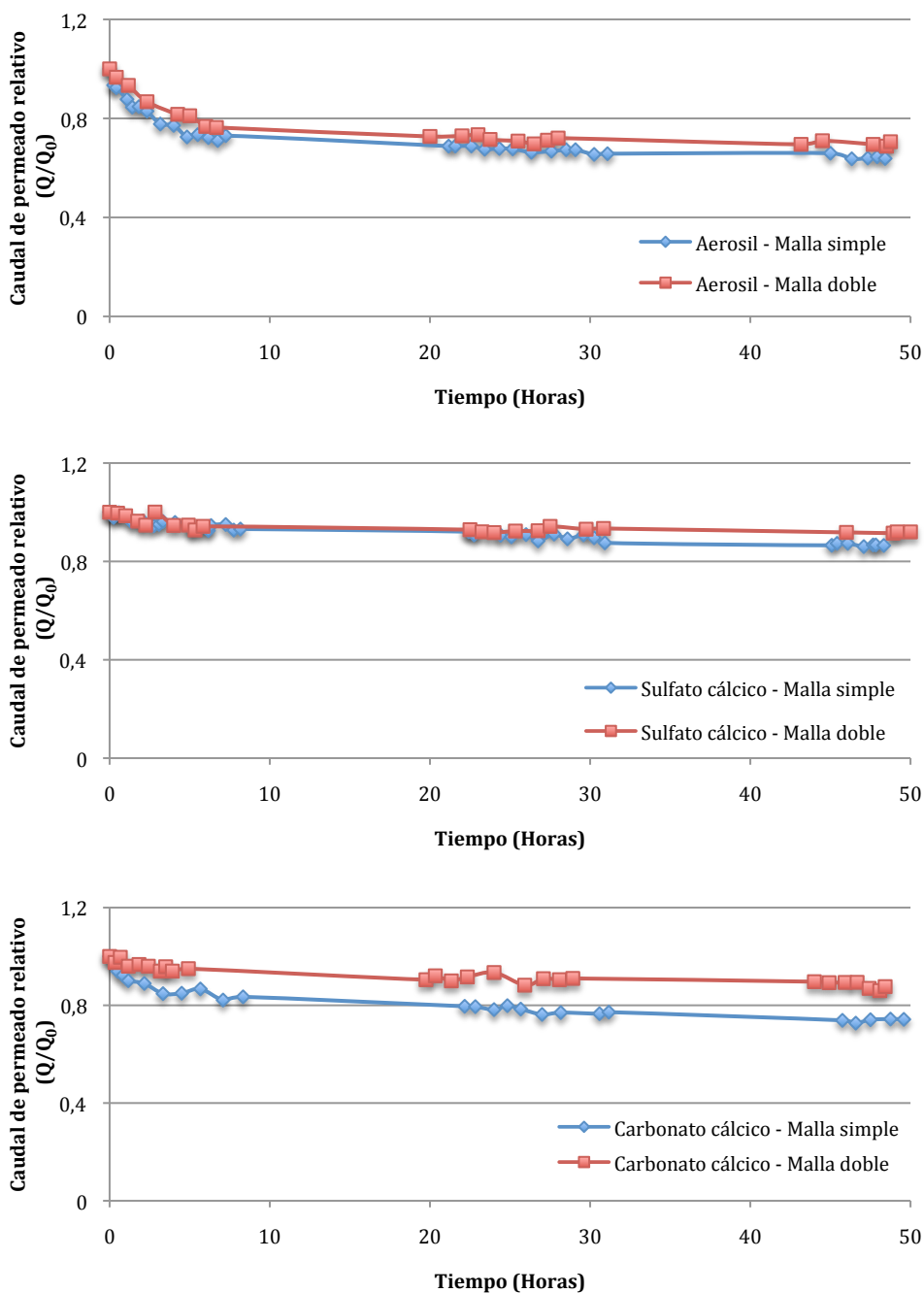
Tanto en los experimentos con coloides, como en el caso de las sales, la caída del caudal de permeado como resultado del ensuciamiento de la membrana, se redujo tras la incorporación de una segunda malla espaciadora en el canal de alimentación-rechazo. El aumento del flujo de permeado como consecuencia de la introducción de esta doble malla en las pruebas con Aerosil®200 fue del 5,3 %, y para los ensayos con sulfato cálcico y carbonato cálcico, osciló entre el 3,3 y el 11 % respectivamente.

Para los ensayos con sales, la influencia de la doble malla en la producción de permeado varió significativamente (7,7 %) entre los ensayos con sulfato cálcico y carbonato cálcico. Esto indica que la eficacia del espaciador como minimizador del ensuciamiento depende también de las características de las sustancias presentes en la corriente de alimentación-rechazo.

Las pérdidas globales de flujo, como consecuencia del ensuciamiento en los ensayos con simple y doble malla, variaron entre el 10,9% del experimento con sulfato cálcico y doble malla, y el 33,3% con Aerosil®200 y espaciador convencional.

Globalmente, el ensuciamiento coloidal muestra una capacidad de ensuciamiento superior al de las sales estudiadas, tanto en los ensayos con malla simple, como en los de doble malla. La gran capacidad ensuciante del Aerosil®200 ya se ha comentado en apartados anteriores.

Como en ensayos anteriores, los coloides provocan una mayor caída del caudal relativo de permeado que el resto de los agentes ensuciantes estudiados.



*Figura 4.43. Evolución comparada del caudal de permeado relativo en los ensayos con malla espaciadora simple y doble en el canal de alimentación-rechazo.*

#### 4.4.4.2. Influencia de la malla espaciadora en el régimen de flujo.

Una vez constatada la influencia del espaciador de alimentación-rechazo en el ensuciamiento de las membranas, se procedió a evaluar las condiciones de flujo en las inmediaciones de la membrana, mediante el cálculo del número de Reynolds. De esta manera se pretende analizar la relación entre el régimen de flujo y la producción de permeado, cuando se producen modificaciones en las características de la malla espaciadora.

Trabajos anteriores han relacionado el mecanismo de formación de incrustaciones y la deposición de coloides, con el número de Reynolds (Goosen et al., 2004). Así pues, si  $Re$  es mas elevado, existirán mayores fuerzas inerciales en la corriente de flujo transversal y por lo tanto, se dificultará la deposición de materiales y se minimizará la polarización por concentración. En los experimentos realizados, existe una relación de proporcionalidad negativa entre el valor del número de Reynolds en la interfase membrana-fluido y el desencadenamiento de fenómenos de ensuciamiento sobre la superficie de la membrana. Esto explica que en los ensayos con doble malla se hayan obtenido mayores flujos de permeado, una vez estabilizado el sistema.

Los experimentos con simple y doble malla se realizaron en paralelo y utilizando una solución de alimentación de idénticas características. De esta manera, en el cálculo del número de Reynolds, los parámetros  $\rho$ ,  $Qa$ ,  $\mu$ ,  $b$  y  $h_c$  permanecieron constantes, pues se refieren a las dimensiones del canal de alimentación-rechazo y a las propiedades de la corriente de alimentación al sistema.

Sin embargo, la introducción de la doble malla modifica los parámetros dependientes de la estructura del espaciador, como son  $d_h$  y  $p$ . Por ello, las diferencias registradas en el número de Reynolds entre los ensayos con simple y doble malla, están relacionadas con la variación de la porosidad ( $p$ ) y la superficie específica ( $S_{v,sp}$ ) del espaciador [4.24].

Para el análisis comparado de las condiciones de flujo entre los experimentos con diferentes agentes causantes del ensuciamiento, habrá que tener en cuenta que la presencia de Aerosil@200, carbonato cálcico y sulfato cálcico, se traduce en ligeras modificaciones de los parámetros relacionados con las características de la solución de aporte ( $\rho$  y  $\mu$ ). La modificación de estos parámetros será proporcional a su concentración en el canal de alimentación-rechazo.

La superficie específica del espaciador ( $S_{v,sp}$ ), esta definido por la ecuación [4.24]:

$$S_{v,sp} = \frac{S_{sp}}{V_{sp}}$$

La superficie del espaciador ( $S_{sp}$ ) vale:

$$S_{sp} = 2\pi \cdot r \cdot l_m = \pi \cdot d \cdot l_m \quad [4.27]$$

Por otro lado, el volumen del espaciador ( $V_{sp}$ ) se expresa como:

$$V_{sp} = d^2 \cdot l_m \cdot \frac{\pi}{2} \quad [4.28]$$

Combinando las ecuaciones [4.27] y [4.28], tenemos que  $S_{v,sp}$  vale:

$$S_{v,sp} = \frac{2}{d} \quad [4.29]$$

En los ensayos con doble malla, puede considerarse que el diámetro de los hilos del espaciador es el doble que con malla simple. De esta manera, podremos obtener  $S_{v,sp}$ , y por consiguiente, calcular los valores de  $p$  y  $d_h$ , mediante las ecuaciones [4.21] y [4.25], en condiciones de simple y doble malla.

La tabla 4.12 muestra los valores calculados del número de Reynolds en los diferentes ensayos con simple y doble malla espaciadora.

---

*Tabla 4.12. Valores del número de Reynolds en ensayos con malla espaciadora simple y doble.*

---

Número de Reynolds	Malla simple	Malla doble	Diferencia (%)
<b>Aerosil@200</b>	145,3	237,7	38,9
<b>Sulfato cálcico</b>	133,3	218,7	39,1
<b>Carbonato cálcico</b>	145,3	237,7	38,9

Puede observarse como la introducción de la segunda malla espaciadora se traduce en un aumento del número de Reynolds de entre 85,4-92,4 unidades, lo que supone un crecimiento del 38,9-39,1 %.

Sin embargo, la mejora en la producción de permeado por la introducción de la doble malla no se debe solamente al incremento de Re. Además, la existencia de un espaciador doble (y por ello mas grueso) mejora su capacidad para generar turbulencias, potenciando aún más el carácter turbulento del flujo y minimizando la polarización por concentración y la deposición de sólidos en suspensión. Así, se ha descrito que la geometría y la configuración del espaciador influye en el nivel de turbulencias en las inmediaciones de la membrana, existiendo una relación positiva entre el grosor de la malla espaciadora y la producción de permeado (Gerald et al., 2002).

Por ello, puede afirmarse que el cambio en las condiciones hidrodinámicas del sistema, causado por la introducción de la malla espaciadora doble, originó una sensible mejora de la producción de permeado (3,3-11 %), debido a la minimización de los procesos de ensuciamiento por sales y coloides.

#### **4.4.5. Influencia de la velocidad de flujo en las condiciones hidrodinámicas del sistema.**

---

En los sistemas de ósmosis inversa la corriente de alimentación discurre tangencialmente a la superficie de la membrana. Durante el proceso en planta, se separa el caudal de entrada en dos corrientes con diferentes características desde un punto de vista hidrodinámico. La corriente de permeado se produce debido al establecimiento de un flujo trans-membrana de componente perpendicular a la misma y cuyo motor es el gradiente de presión efectiva entre ambos lados de la membrana. La corriente de rechazo en cambio, fluye tangencialmente y es mayoritaria en términos de caudal. Esto hace que las condiciones de flujo en las inmediaciones de la membrana sean fundamentalmente tangenciales, evitando así la deposición de materiales y minimizando la polarización por concentración.

Por todo ello, la velocidad del flujo es un parámetro relevante a la hora de estudiar la interrelación entre las condiciones hidrodinámicas del sistema y los fenómenos de ensuciamiento, ya que éste parámetro controla, en gran medida, el régimen de flujo imperante en la corriente de alimentación-rechazo.

La planta utilizada para estos experimentos fue la célula de flujo. Este equipo está provisto de un variador de frecuencia que permite modificar la velocidad de revolución de la bomba y por lo tanto, el caudal de alimentación al sistema. Se seleccionaron dos velocidades de paso del fluido en el contenedor de alimentación-rechazo, uno bajo (0,27 m/s) y otro alto (0,39 m/s). Estas velocidades están limitadas por cuestiones de diseño, como la potencia de la bomba y el diámetro de las conducciones.

En los ensayos se utilizaron los mismos agentes ensuciantes, concentraciones y condiciones de operación descritos en apartados anteriores.

#### **4.4.5.1 Influencia de la velocidad de la corriente de alimentación en el flujo de permeado.**

La incidencia de la velocidad de la corriente de alimentación en la producción de permeado se representa en la figura 4.44, donde se recoge la evolución del caudal de permeado relativo en los ensayos de ensuciamiento con Aerosil®200, sulfato cálcico y carbonato cálcico en condiciones de baja y alta velocidad.

En todos los experimentos realizados, el incremento de la velocidad del fluido en el contenedor de alimentación-rechazo se tradujo en una mejora de la producción de permeado que osciló entre 4,3-16,1%. Por otro lado, los resultados muestran que el efecto de la velocidad de la alimentación en la producción de permeado depende del agente implicado en el proceso de ensuciamiento. Si se comparan los dos ensayos con sales, la presencia de sulfato cálcico o carbonato cálcico en la corriente de alimentación, se traduce en una diferencia de producción del 11,8%. Como se ha mencionado anteriormente, este efecto desigual podría explicarse por la gran diferencia en los límites de solubilidad de ambas sales.

A nivel global, la caída relativa de la producción osciló entre el 7 % del ensayo con sulfato cálcico a alta velocidad de alimentación y el 33 % registrado en la prueba con Aerosil®200 a velocidad baja. Al igual que en apartados anteriores, el proceso de ensuciamiento más drástico se dio en las pruebas con coloides, reflejándose la característica etapa de adaptación inicial, donde se produce el ensuciamiento acelerado de la membrana.

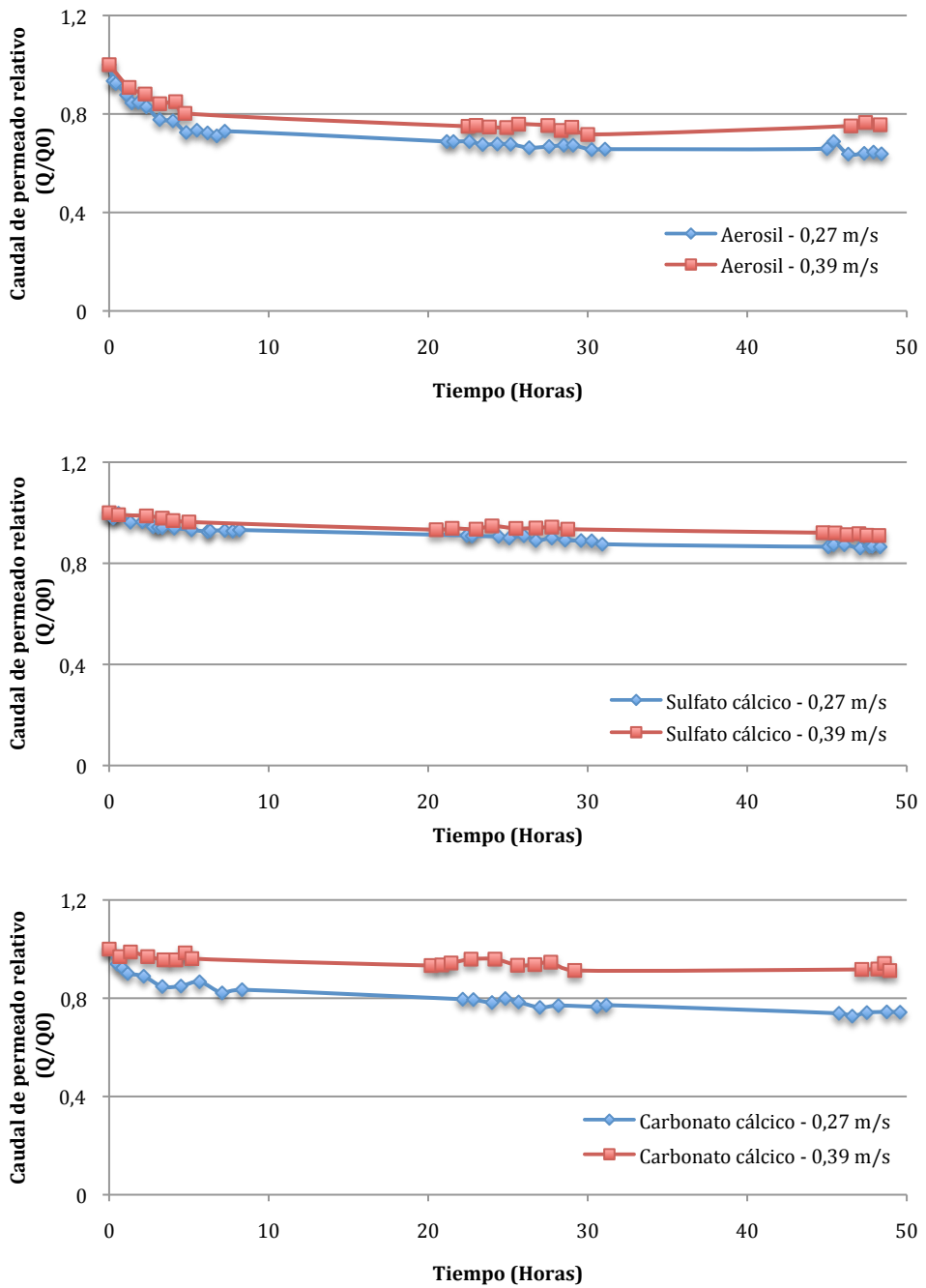


Figura 4.44. Evolución comparada del caudal de permeado relativo en los ensayos con diferentes velocidades de flujo.

#### **4.4.5.2. Influencia de la velocidad de la alimentación en el régimen de flujo.**

Los ensayos anteriores constataron la influencia de la velocidad de la corriente de alimentación en el ensuciamiento de las membranas. En este apartado se realizarán los cálculos del número de Reynolds de los ensayos con baja y alta velocidad de flujo, permitiendo así evaluar la interrelación entre el régimen de flujo y los procesos desencadenantes del ensuciamiento de las membranas.

La velocidad del flujo en el canal de alimentación-rechazo será directamente proporcional al caudal de alimentación ( $Q_a$ ). Ya que en los ensayos con baja y alta velocidad de flujo se mantuvieron constantes el resto de parámetros de operación, los cambios en  $Re$  se deben exclusivamente a la variación de  $Q_a$ . Sin embargo, a la hora de comparar los resultados de  $Re$  entre ensayos con diferentes agentes ensuciantes, habrá que tener en cuenta que la presencia de coloides y sales produce pequeñas alteraciones de la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) y la densidad ( $\rho$ ) de la solución.

En la tabla 4.13 se muestran los números de Reynolds calculados en los diferentes ensayos con baja y alta velocidad de alimentación.

---

*Tabla 4.13. Valores del número de Reynolds en ensayos con velocidades de alimentación baja (0,27 m/s) y alta (0,39 m/s).*

---

Número de Reynolds	Velocidad baja	Velocidad alta	Diferencia (%)
<b>Aerosil@200</b>	145,3	344,7	57,9
<b>Sulfato cálcico</b>	133,3	316,3	57,8
<b>Carbonato cálcico</b>	145,3	344,7	57,9

Como puede observarse en la tabla, al incrementarse la velocidad de la alimentación, se produjo un crecimiento sustancial de  $Re$ . Mientras que en los ensayos a velocidad baja, el  $Re$  medio fue de 141,3, al aumentarse la velocidad de la alimentación, el valor medio subió hasta 335,2. Si tenemos en cuenta que el paso desde el régimen laminar al turbulento, en este tipo de canales, se produce a unos  $Re$  de entre 300-500, el paso hacia una velocidad de alimentación alta, puede haber provocado el cambio de fase, explicando la mejora del caudal de permeado.

Estos resultados indican que el incremento en el número de Reynolds, ocasionado por un flujo de alimentación mas rápido, se traduce en una disminución de los procesos de ensuciamiento de las membranas y por tanto, en una mejora de la producción del sistema.



#### 4.4.6. Influencia de los parámetros estudiados en el número de Reynolds.

En la tabla 4.14 se resumen los valores de Re obtenidos en las diferentes condiciones de operación ensayadas.

*Tabla 4.14. Resumen comparativo de los valores del número de Reynolds obtenidos en las diferentes condiciones de operación estudiadas.*

Número de Reynolds	Condiciones estándar	Enrollamiento espiral	Espaciador doble	Alta velocidad de alimentación
<b>Aerosil@200</b>	145,3	141	237,7	344,7
<b>Sulfato cálcico</b>	133,3	129,4	218,7	316,3
<b>Carbonato cálcico</b>	145,3	141	237,7	344,7

Las condiciones estándar corresponden a los ensayos realizados en configuración plana, utilizando una velocidad de alimentación de 0,27 m/s y espaciador simple.

Como puede observarse en la tabla, la influencia del tipo de enrollamiento, espaciador y velocidad de flujo en Re es desigual.

Así, el tipo de enrollamiento de la membrana tuvo un efecto limitado sobre Re, ya que entre los ensayos en configuración plana y espiral, la diferencia media en los valores de Re fue de solo un 3 %. Como el único factor diferencial entre ambos tipos de enrollamiento es la morfología del canal de alimentación-rechazo, puede decirse que la influencia de este parámetro de diseño en régimen de flujo es reducido.

La introducción de la malla espaciadora doble tuvo un efecto mas notable sobre Re, ya que supuso un incremento medio del 38,9 %. Estos resultados indican que parámetros dependientes de la estructura del espaciador, como son la porosidad ( $p$ ) y el diámetro hidráulico ( $dh$ ) tienen una influencia notable en la variación de Re.

Por último, la velocidad del fluido en el canal de alimentación-rechazo se mostró como el parámetro mas influyente a la hora de calcular Re, ya que, el aumento de la velocidad de 0,27 a 0,39 m/s se tradujo en un incremento medio de Re del 57,9%.

Estos resultados indican que pequeñas modificaciones en el caudal de alimentación al sistema, favorecen la adopción de mayor número de Reynolds en las inmediaciones de la membrana.

#### **4.4.7. Influencia de las condiciones hidrodinámicas en los mecanismos de formación de incrustaciones salinas.**

---

En el presente apartado se estudian los efectos de las condiciones de funcionamiento de la planta en los mecanismos de formación de incrustaciones salinas en sistemas de ósmosis inversa.

La formación de incrustaciones sobre la superficie de las membranas es un proceso complejo donde intervienen fenómenos de cristalización de sales y en el que los mecanismos de transporte hidrodinámico juegan un importante papel (Lee and Lee, 2000). Se han descrito en la bibliografía dos mecanismos diferentes de cristalización de las sales en el sistema de membrana (Boffardi, 1997). La cristalización sobre la superficie de la membrana ( $C_s$ ) y la cristalización en el seno del fluido ( $C_f$ ).

En la  $C_s$ , el incremento de la concentración de iones en la interfase membrana-fluido, como consecuencia de la concentración de polarización, favorece la precipitación de iones y el crecimiento posterior de los cristales sobre la membrana. Este proceso puede ser impulsado por cuerpos extraños, como sustancias coloidales o la propia superficie de la membrana, actuando como agentes de nucleación (Lee and Lee, 2000).

Pero la cristalización de sales no solamente se produce sobre la superficie de la membrana, sino que en la  $C_f$ , la salmuera saturada da lugar a la aglomeración de iones debido a las colisiones al azar de los iones en movimiento. De esta manera, se inicia el crecimiento cristalino en el propio seno de la disolución. Una vez que los sólidos cristalinos adquieren un tamaño crítico tenderán a la precipitación, depositándose finalmente sobre la superficie de la membrana.

Como consecuencia de los fenómenos de  $C_s$  y  $C_f$ , el ensuciamiento por incrustación de sales, puede explicarse tanto por la formación de pequeños cristales en la corriente de alimentación-rechazo, que luego llegan a la superficie de la membrana, como por el crecimiento cristalino producido sobre la membrana misma (Pervov, 1991). En condiciones reales, ambos mecanismos de cristalización se producirán de manera conjunta (Modelo combinado).

El propósito de este apartado es investigar las relaciones existentes entre las condiciones de funcionamiento y los mecanismos de formación de incrustaciones, aplicando un modelo cuantitativo para determinar la importancia de los fenómenos de  $C_s$  y  $C_f$  en el ensuciamiento de las membranas.

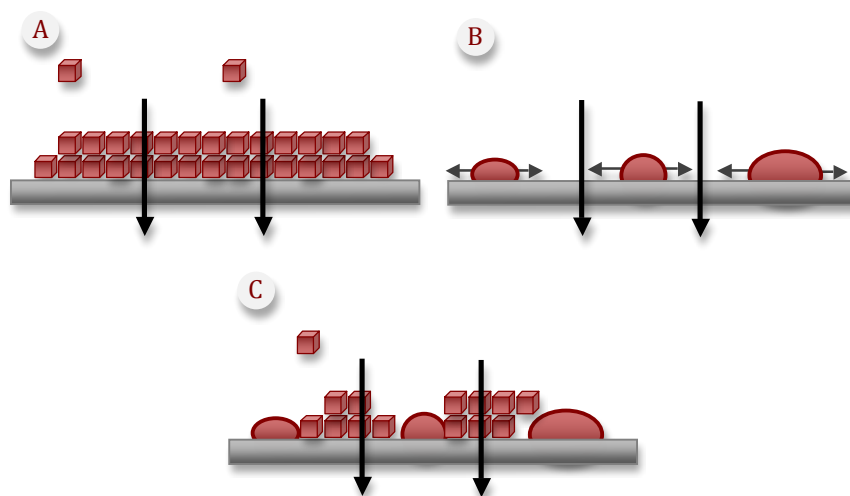


Figura 4.45. Mecanismos de formación de incrustaciones. Cristalización en el seno del fluido (A). Cristalización superficial (B). Modelo combinado (C).

#### 4.4.7.1. Mecanismos de formación de incrustaciones salinas. Desarrollo teórico.

Como se ha mencionado anteriormente, existen dos mecanismos que permiten explicar la disminución del flujo de permeado debido a la formación de incrustaciones salinas. Estos son la formación de una capa incrustante por la acumulación de los cristales formados previamente en el seno del fluido (Cf) y el bloqueo paulatino de la membrana por el crecimiento de cristales en superficie (Cs).

El flujo de permeado a través de la membrana ( $J_w$ ), en ausencia de ensuciamiento, puede expresarse mediante la expresión (Lee and Lee, 2000):

$$J_w = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot R_m} \quad (4.30)$$

Donde:

$\Delta P$ : Presión trans-membrana.

$\pi$ : Presión osmótica.

$\mu$ : Viscosidad del permeado.

$R_m$ : Resistencia hidráulica de la membrana.

#### A) Modelo de cristalización en el seno del fluido ( $C_f$ )

En el modelo de cristalización en el seno del fluido ( $C_f$ ), las partículas cristalinas formadas en el seno de la disolución se irán acumulando sobre la superficie de la membrana. Con ello, se originará una capa porosa cuyo comportamiento es asimilable al de una “torta” filtrante, cuyas cualidades pueden ser descritas a partir de la ecuación:

$$J_F = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot (R_m + R_f)} \quad (4.31)$$

Donde:

$J_F$ : Flujo de permeado estimado mediante el modelo de capa filtrante.

$R_f$ : Resistencia debida a la formación de la capa filtrante.

Con esta nueva expresión, añadimos a la ecuación del flujo (4.30) el efecto de la capa filtrante sobre el flujo trans-membrana. De esta manera, la resistencia al paso del agua será la propia de la membrana ( $R_m$ ), más la debida a la capa cristalina formada sobre la membrana ( $R_f$ ).

La resistencia de la capa filtrante ( $R_f$ ) puede ser calculada basándonos en la teoría de filtración convencional:

$$R_f = \frac{\alpha \cdot m_f}{A_t} \quad (4.32)$$

Donde:

$\alpha$ : Resistencia específica de la torta.

$m_f$ : Peso del material acumulado sobre la membrana por  $C_f$ .

$A_t$ : Área total de la membrana.

La capa será mas resistente si la torta opone mayor resistencia al paso del agua a través de la membrana ( $\alpha$ ) y si se acumula mas cantidad de precipitados ( $m_f$ ), por unidad de área.

#### B) Modelo de cristalización sobre la superficie de la membrana ( $C_s$ )

La formación de incrustaciones sobre la superficie de la membrana se traducirá en un bloqueo paulatino de ésta, debido al crecimiento lateral de los cristales. Si aceptamos que las zonas ocupadas por los cristales son impermeables, entonces el flujo de permeado a través de una membrana parcialmente obstruida por crecimientos cristalinos superficiales ( $J_s$ ) valdrá:

$$J_s = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot R_m} \cdot \frac{A_{libre}}{A_t} = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot R_m} \cdot \frac{A_t - A_s}{A_t} \quad (4.33)$$

Donde:

$A_{libre}$ : Área de la membrana no ocupada  $C_s$ .

$A_t$ : Área total de la membrana.

$A_s$ : Área ocupada por  $C_s$ .

Por lo tanto, el flujo de permeado en presencia de  $C_s$ , será igual al flujo equivalente a una membrana limpia (4.30), pero referido únicamente al área superficial no ocupada por crecimientos cristalinos, ya que estos son impermeables.

La acumulación de iones en las inmediaciones de la membrana esta controlado por el equilibrio entre el flujo tangencial existente en la corriente de alimentación-rechazo y el flujo perpendicular originado por el trasiego del permeado. Por ello, la capa cristalina formada sobre la superficie de la membrana tendrá un espesor constante (Gilron and Hasson, 1987), dadas unas determinadas condiciones de flujo en el sistema. Entonces, el área ocupada por los cristales ( $A_s$ ) puede definirse como:

$$A_s = \beta \cdot m_s \quad (4.34)$$

Donde:

$\beta$ : Área ocupada por unidad de masa.

$m_s$ : Peso del precipitado formado por  $C_s$ .

### **C) Modelo de cristalización combinada.**

En las condiciones reales de funcionamiento de una planta de ósmosis inversa, ambos mecanismos de cristalización se dan de manera simultanea. Por un lado, la concentración de polarización en la interfase membrana-fluido favorece la formación de cristales superficiales y por otro, la paulatina concentración del fluido en el canal de alimentación-rechazo produce la formación de pequeños cristales en el seno del fluido.

El comportamiento del flujo de permeado bajo un proceso de ensuciamiento por incrustación de sales, mediante ambos mecanismos de cristalización ( $J_t$ ), puede explicarse cuantitativamente mediante la combinación lineal de las expresiones que definen la cristalización en el seno del fluido (4.24) y la cristalización superficial (4.33):

$$J_t = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot (R_m + R_f)} \cdot \frac{A_t - A_s}{A_t} \quad (4.35)$$

#### D) Análisis de la caída del flujo de permeado debida a la incrustación salina.

La reducción de la permeabilidad de la membrana debida al proceso de cristalización superficial viene dado por la expresión  $(J_s/J_w)$  y puede calcularse mediante la combinación de las ecuaciones (4.30), (4.31) y (4.34).

$$\frac{J_s}{J_w} = \frac{A_t - A_s}{A_t} = 1 - \frac{\beta \cdot m_s}{A_t} \quad (4.36)$$

La caída del flujo de permeado debido a la acumulación de cristales formados en el seno del fluido viene dada por la expresión  $(J_s/J_t)$ , que equivale al cociente entre los flujos por cristalización superficial y por el modelo combinado, siendo en todo caso  $J_s$  menor que  $J_t$ . Además, la  $C_f$  produce la formación de una capa porosa sobre la superficie de la membrana, que originará un incremento de la resistencia transmembrana al paso del permeado. La relación entre el cociente  $(J_s/J_t)$  y el aumento de la resistencia por efecto de la cristalización en el seno del fluido, puede calcularse mediante las expresiones (4.33) y (4.36):

$$\frac{J_s}{J_t} = \frac{R_m + R_f}{R_m} \quad (4.37)$$

Si sustituimos la expresión de la resistencia debida a la formación de la capa filtrante (4.32) en la formula anterior (4.37) tendremos que:

$$\frac{J_s}{J_t} = \frac{R_m + \frac{\alpha \cdot m_f}{A_t}}{R_m} = 1 + \frac{\alpha \cdot m_f}{A_t \cdot R_m} \quad (4.38)$$

Como se indica en la ecuación (4.37), el peso de los cristales formados directamente sobre la superficie de la membrana ( $m_s$ ), puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$m_s = \frac{A_s}{\beta} = \left( \frac{J_s}{J_t} - 1 \right) \cdot \frac{A_t}{\beta} \quad (4.39)$$

Finalmente, el peso de los cristales formados mediante cristalización en el seno del fluido (mf) puede despejarse de la ecuación (4.38), de la siguiente manera:

$$m_f = \frac{R_f \cdot A_t}{\alpha} = \left( \frac{J_s}{J_t} - 1 \right) \cdot \frac{R_m \cdot A_t}{\alpha} \quad (4.40)$$

#### E) Tasa de crecimiento de los cristales.

La tasa de crecimiento cristalino sobre la superficie de la membrana, viene dada por la expresión cinética (Brusilovsky et al., 1992):

$$\frac{dm_s}{dt} = k_s \cdot s_m \cdot (c_w - c_s)^n = k_s \cdot A_t \cdot (c_w - c_s)^n \quad (4.41)$$

Donde:

$k_s$ : Cte. de velocidad de cristalización en superficie.

$s_m$ : Área de sitios activos en la superficie de la membrana.

$c_w$ : Concentración de sales en la capa de polarización.

$c_s$ : Concentración de saturación de sales.

$n$ : Orden de la ecuación de velocidad de reacción.



El área de sitios activos en la superficie de la membrana ( $S_m$ ) es proporcional al área disponible para el crecimiento cristalino y es asumido como constante en la cristalización superficial (Gilon and Hasson, 1987).

El orden de la ecuación de velocidad de la reacción ( $n$ ) está entre 1 y 2. Cuando el proceso de difusión está controlado por la difusión,  $n=1$  y cuando la cristalización esta controlada por una reacción superficial,  $n=2$  (Brusilovsky et al., 1992). Para las sales estudiadas, la ecuación de velocidad de reacción es de primer orden.

La expresión del peso de los cristales formados mediante cristalización en superficie [4.39], puede ser sustituida en la ecuación anterior [4.41], obteniendo así el crecimiento del cristal con el tiempo:

$$\frac{d\left(\frac{J_s}{J_w}\right)}{dt} = -k_s \cdot \beta \cdot (c_w - c_s) \quad [4.42]$$

La ecuación [4.42] representa por tanto, la relación lineal entre la caída de flujo de permeado debido a la cristalización superficial y el tiempo.

Por otro lado, asumiendo que la cristalización en el seno del fluido ( $C_b$ ) puede ocurrir en partículas cristalinas suspendidas y continuar en la superficie de la membrana, la masa filtrante depositada, también puede expresarse como (Lee and Lee, 2000):

$$\frac{dm_f}{dt} = k_f \cdot s_p \cdot (c_b - c_s)^n \cdot \Phi \quad (4.43)$$

Donde:

$m_f$ : Peso del cristal acumulado mediante cristalización en el seno del fluido.

$k_f$ : Cte. De velocidad de cristalización en el proceso de la  $C_f$ .

$s_p$ : Área superficial de sitios activos en la capa filtrante depositada.

$C_b$ : Concentración de sales en la capa filtrante depositada.

$c_s$ : Concentración de saturación de sales.

$\Phi$ : Probabilidad de deposición de partículas cristalinas.

La principal diferencia entre las ecuaciones (4.41) y (4.43) es la fuerza motriz de la cristalización.

En la cristalización sobre la superficie de la membrana, la diferencia de concentraciones entre la capa de polarización ( $C_w$ ) y la concentración de saturación ( $C_s$ ) es la fuerza impulsora de la formación de incrustaciones salinas. En cambio, en el proceso de cristalización en el seno del fluido, la fuerza motriz para la cristalización viene dada por el término ( $C_b - C_s$ ). Esto se traduce en que la concentración de polarización solamente es relevante en el proceso de cristalización superficial.

#### **F) Estimación de la concentración por polarización.**

Como el paso de las sales implicadas en la formación de incrustaciones (carbonato cálcico y sulfato cálcico) a través de la membrana es muy reducido (<1%) en el proceso de ósmosis inversa, la relación entre la concentración de polarización y la existente en el seno del fluido puede ser estimada como (Zeman and Zydney, 1996):

$$f = \frac{c_w}{c_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (4.44)$$

Donde:

f: Concentración de polarización.

$c_w$ : Concentración de sales en la capa de polarización.

$C_b$ : Concentración de sales en la capa filtrante depositada.

k: Coeficiente de transporte de masa.

### G) Cálculo de la peso relativo de los cristales.

El peso relativo de los cristales formados mediante los dos mecanismos de cristalización estudiados, vienen dados por las ecuaciones (4.39) y (4.40). Dado que las mediciones del área relativa ocupada por los cristales superficiales ( $\beta$ ) y la resistencia específica de la “torta” creada por la cristalización en el seno del fluido ( $\alpha$ ) son parámetros difícilmente medibles en el sistema de membranas, es mas conveniente utilizar  $m_s^*$  y  $m_f^*$  para la estimación del peso relativo de las incrustaciones formadas mediante ambos mecanismos de cristalización.

Ambas expresiones pueden expresarse en forma adimensional mediante las siguientes expresiones:

$$m_s^* = \frac{\beta \cdot m_s}{At} = \left( 1 - \frac{J_s}{J_w} \right) \quad (4.45)$$

$$m_f^* = \frac{\alpha \cdot m_f}{A_t \cdot R_m} = \left( \frac{J_s}{J_t} - 1 \right) \quad (4.46)$$

Basándonos en las ecuaciones (4.45) y (4.46), el grado de desarrollo de los cristales depositados por  $C_s$  y  $C_f$  pueden ser estimados si  $J_s, J_w$  y  $J_t$  son conocidos.

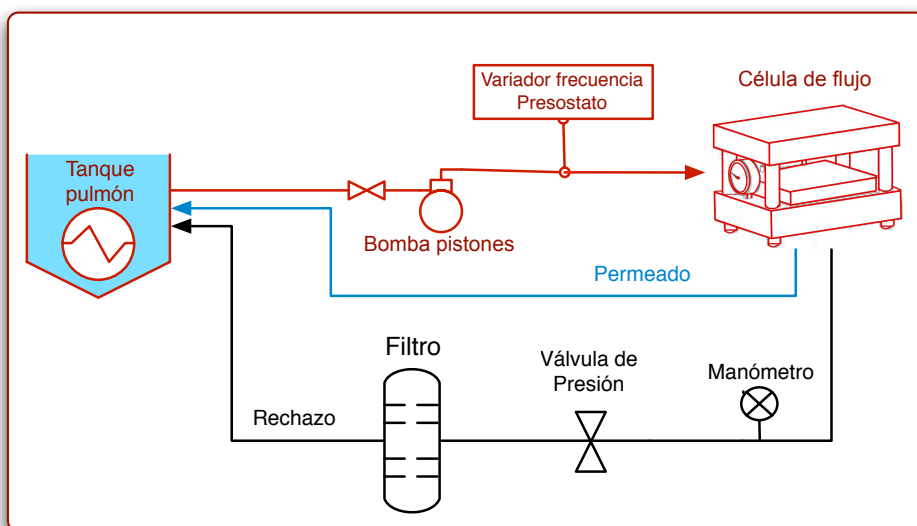
#### 4.4.7.2. Descripción del sistema y procedimiento experimental.

Como se ha comentado, el objetivo de este apartado es estudiar la influencia que cada uno de los diferentes tipos de cristalización ( $C_s$  y  $C_f$ ) tienen en el proceso de ensuciamiento de las membranas. Para ello, se introdujo una modificación en el esquema de proceso de la célula de flujo, consistente en la instalación de un filtro de  $0,45 \mu\text{m}$  en la línea de rechazo, tal y como se muestra en la figura 4.46.

El filtro en línea eliminó los cristales formados mediante  $C_f$ , durante los ensayos de ensuciamiento, por lo que en estos experimentos, la caída de flujo de permeado se

debía únicamente a  $C_s$ . De esta manera pudo estimarse el flujo de permeado bajo ensuciamiento por cristalización superficial ( $J_s$ ).

El flujo debido al modelo de cristalización combinado ( $J_t$ ) será el obtenido en los experimentos sin filtro, ya que aquí se darán simultáneamente los dos mecanismos de cristalización. Mediante la comparación de los cambios registrados en el flujo de permeado entre los ensayos en presencia y en ausencia de filtro, se estimó también el flujo del modelo de cristalización en el seno del fluido ( $J_f$ ), utilizando la relación ( $J_f = J_s/J_t$ ).



---

*Figura 4.46. Esquema de proceso de célula de flujo con filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ .*

---

Para estudiar la influencia de ambos tipos de cristalización sobre el proceso de ensuciamiento, se realizaron ensayos en presencia y ausencia de filtro, utilizando sulfato cálcico y carbonato cálcico como agentes ensuciantes. También se probaron velocidades de alimentación baja y alta (0,27 m/s y 0,39 m/s), con el fin de investigar el efecto de la velocidad de flujo en los mecanismos de cristalización de sales. El resto de parámetros de operación fueron similares a los ensayos de ensuciamiento en la célula de flujo, descritos en apartados anteriores.

Además, se realizó una inspección superficial de las membranas tras su ensuciamiento por los mecanismos de cristalización  $C_s$  y  $C_f$ , mediante microscopía electrónica de barrido, para realizar una confirmación visual de los mecanismos de formación del *fouling*.

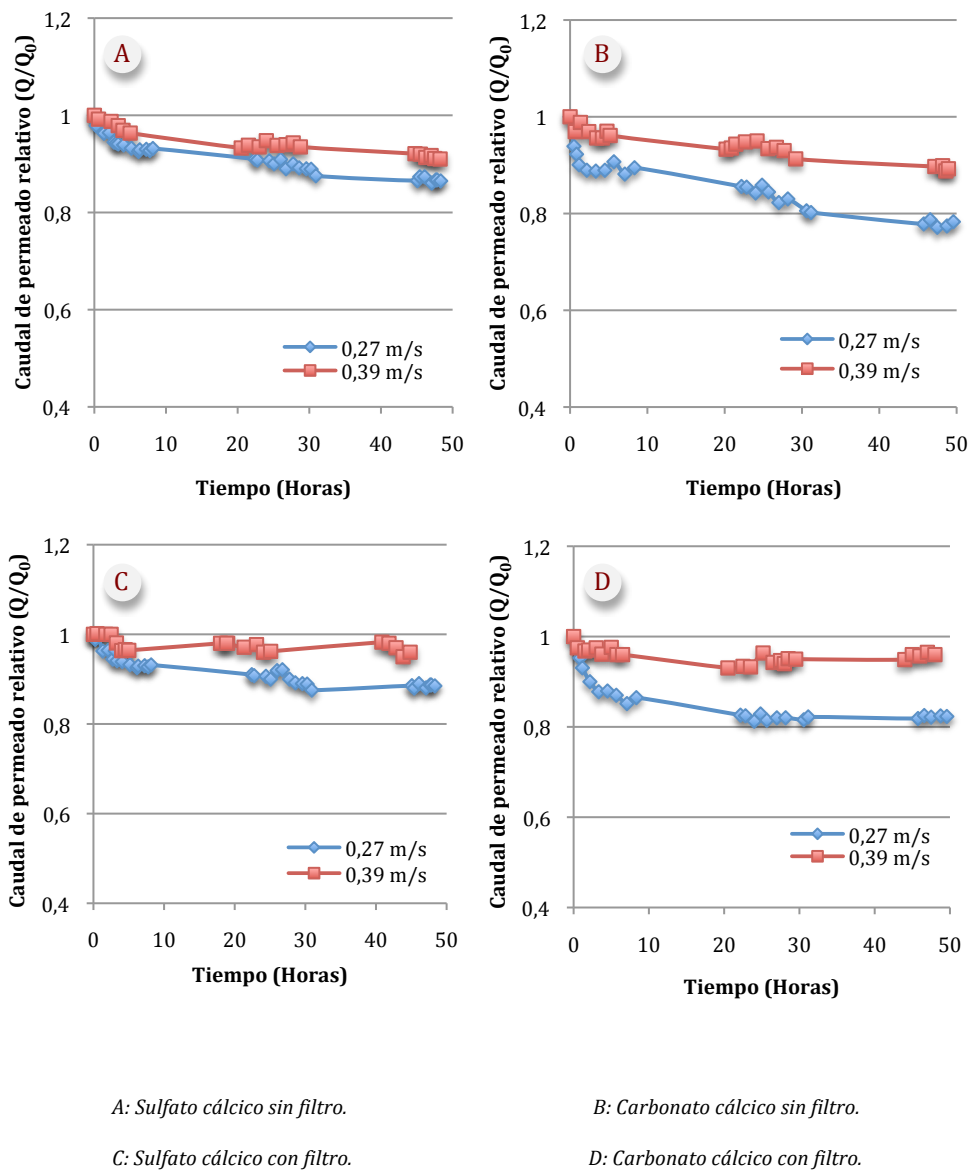
#### **4.4.7.3. Análisis de la caída de flujo de permeado por los diferentes mecanismos de cristalización.**

La figura 4.47 muestra el caudal de permeado relativo obtenido en los diferentes ensayos en condiciones saturadas de sulfato cálcico y carbonato cálcico, en presencia y en ausencia de filtro. Además se muestra la caída de producción obtenida cuando la velocidad del flujo era baja (0,27 m/s) y alta (0,39 m/s), para examinar el efecto de la velocidad en los procesos de ensuciamiento.

Por lo que respecta a la ausencia o presencia de filtro, se puede observar que en todos los experimentos realizados, la introducción del filtro en la línea de rechazo, se traduce en una mejora del rendimiento de la unidad, que osciló entre el 2-6,7 %, debido a que los cristales formados en el seno del fluido son retenidos por el filtro, lo que previene su deposición sobre la superficie de la membrana. Por lo tanto, la mejoría de los niveles de flujo obtenidos por la introducción del filtro, se explican porque al ensuciamiento total solo contribuye la cristalización superficial ( $C_s$ ) y la cristalización en el seno del fluido ( $C_f$ ) no tiene lugar, mientras que en ausencia de filtro, el ensuciamiento se debe a la cristalización combinada ( $C_s+C_f$ ).

Si comparamos la producción de permeado considerando la naturaleza de las sales (sulfato cálcico y carbonato cálcico), se observa que cada sal presenta una determinada curva de caudal relativo, siendo el carbonato cálcico el que mostró una mayor caída de flujo, sobre todo en las cinco primeras horas del ensayo, por lo que esta sal mostró una mayor capacidad de ensuciamiento, especialmente en condiciones de baja velocidad de flujo.

Estos resultados muestran la influencia que sobre el ensuciamiento de la membrana tienen parámetros como el tipo de cristalización y la velocidad de flujo, los cuales dependen a su vez de las características físico-químicas de las sales existentes en la corriente de alimentación.



*Figura 4.47. Flujo de permeado relativo en ensayos de ensuciamiento a velocidades de alimentación baja (0,27 m/s) y alta (0,39 m/s), en presencia y ausencia de filtro.*

En la tabla 4.15 se muestra la ganancia en el flujo de permeado medio tras la introducción del filtro de  $0,45\ \mu\text{m}$  en los diferentes ensayos con sales, expresado como el cociente ( $J_{CF}/J_{SF}$ ). Como se ha mencionado anteriormente, en todos los casos la presencia del filtro mejora el rendimiento de la unidad, debido a la eliminación del ensuciamiento por cristalización en el seno del fluido ( $C_f$ ). Pero además, puede observarse que en los ensayos a alta velocidad, la mejora de la producción debida a la introducción del filtro es mayor que en las pruebas a baja velocidad (3,3 % en el sulfato cálcico y 1,9 % para el carbonato cálcico).

Ya que la eficacia del filtro como minimizador del ensuciamiento esta directamente relacionada con la importancia del mecanismo  $C_f$ , de los resultados experimentales expresados en la tabla 4.15 se desprende que a una velocidad de flujo alta, se favorece la cristalización en el seno del fluido, como mecanismo predominante en la formación de incrustaciones salinas. De la misma forma, a bajas velocidades de flujo, la  $C_f$  tiene una importancia menor, favoreciéndose la cristalización superficial ( $C_s$ ).

*Tabla 4.15. Mejora en el flujo de permeado medio ( $J_{CF}/J_{SF}$ ) como resultado de la introducción del filtro, en los diferentes ensayos con sales.*

Velocidad de la alimentación	Tipo de sal	( $J_{CF}/J_{SF}$ ) (%)
Baja	Sulfato cálcico	2,04
Baja	Carbonato cálcico	4,80
Alta	Sulfato cálcico	5,37
Alta	Carbonato cálcico	6,69

$J_{CF}$ : Flujo en el ensayo con filtro;  $J_{SF}$ : Flujo en el ensayo sin filtro

Los resultados anteriores pueden explicarse de la siguiente manera: La tasa de cristalización en superficie ( $k_s$ ), descrita en la ecuación [4.31] es directamente proporcional a la concentración de solutos en la capa de polarización. Bajo unas condiciones de velocidad inferior, la acumulación de solutos en las inmediaciones de la membrana ( $c_w$ ) es mayor que la concentración existente en el seno de la disolución, a consecuencia del fenómeno de polarización por concentración. Como

resultado de esto,  $C_s$  se ve favorecida, disminuyendo así la eficacia del filtro a una velocidad de flujo baja.

Sin embargo, al aumentar la velocidad del flujo se potencian las líneas de corriente tangenciales a la membrana, reduciendo así el efecto de la polarización por concentración, con lo que se reducirá la concentración de solutos en la capa adyacente a la membrana, lo que se traduce en una menor cristalización superficial ( $C_s$ ).

Por ello, la  $C_f$  se favorece a velocidades de flujo elevadas, lo que hace que en estas condiciones de operación, se aumente la eficacia del filtro como minimizador del ensuciamiento.

#### **4.4.7.4. Análisis cuantitativo del peso relativo de los cristales formados mediante $C_s$ y $C_f$ .**

El desarrollo relativo de los cristales depositados sobre la membrana por los dos mecanismos de cristalización estudiados, puede ser cuantificado mediante la aplicación de las ecuaciones [4.38] y [4.39].

$$\frac{J_s}{J_t} = \frac{R_m + \frac{\alpha \cdot m_f}{A_t}}{R_m} = 1 + \frac{\alpha \cdot m_f}{A_t \cdot R_m} \quad [4.38] \qquad m_s = \frac{A_s}{\beta} = \left( \frac{J_s}{J_t} - 1 \right) \cdot \frac{A_t}{\beta} \quad [4.39]$$

Para ello, es necesario conocer tres parámetros: El flujo de permeado en condiciones de cristalización superficial ( $J_s$ ), el flujo de permeado en condiciones de cristalización combinada ( $J_t$ ) y el flujo de permeado en ausencia de incrustaciones ( $J_w$ ). Estos parámetros fueron calculados experimentalmente, de manera que  $J_s$  es el flujo registrado en los ensayos con filtro,  $J_t$  es la producción obtenida en los experimentos sin filtro y  $J_w$  se obtuvo mediante la realización de una prueba de caracterización en ausencia de agentes incrustantes.

En la figura 4.48 se representa la evolución del peso relativo de los cristales depositados sobre la membrana por cristalización superficial ( $m_s^*$ ) y por cristalización en el seno del fluido ( $m_f^*$ ) en los diferentes ensayos realizados.



Si analizamos el papel de la velocidad de la alimentación en la importancia relativa de  $m^*_s$  y  $m^*_f$ , puede observarse como en los experimentos a una velocidad de flujo baja, la importancia relativa de  $m^*_s$  es superior. Sin embargo, en las pruebas a alta velocidad, predomina  $m^*_f$ . Estos resultados son válidos tanto en los experimentos con sulfato cálcico, como en presencia de carbonato de calcio.

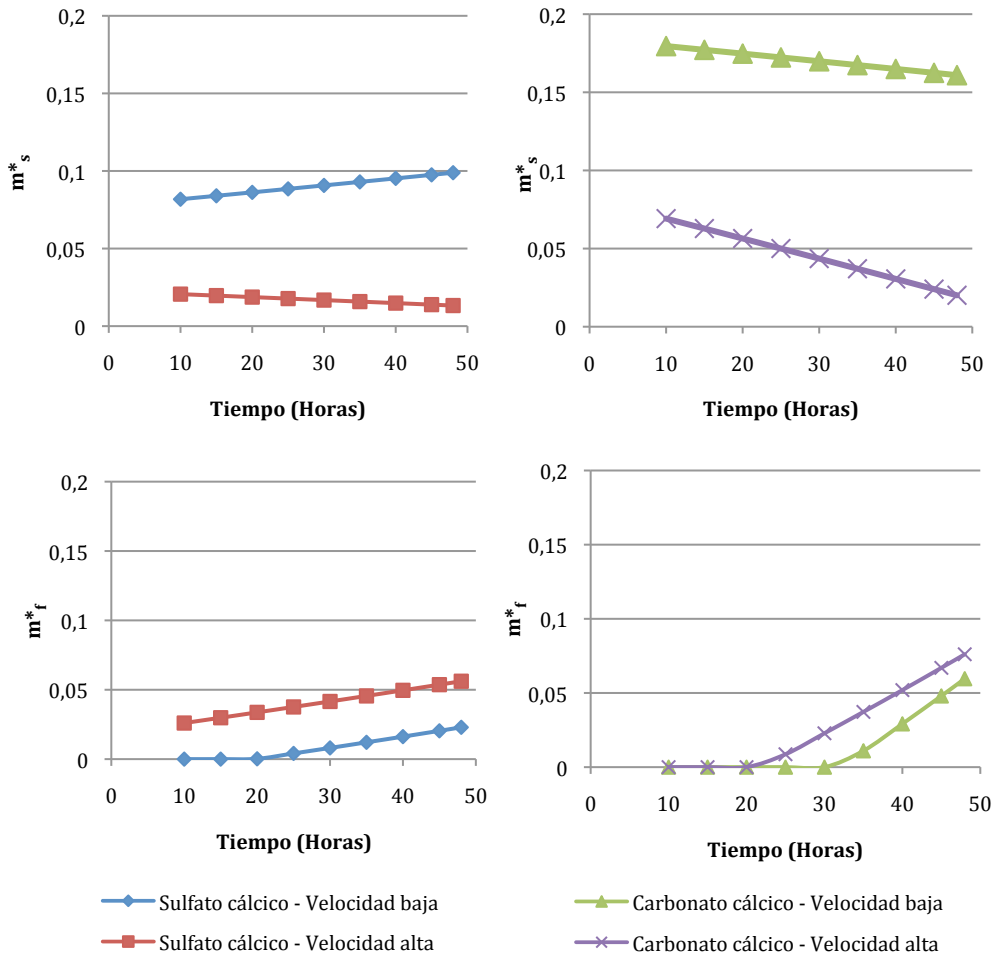


Figura 4.48. Evolución del peso relativo de los cristales formados sobre la superficie de la membrana ( $m^*_s$ ) y en el seno del fluido ( $m^*_f$ ) en los diferentes ensayos.

La predominancia de las incrustaciones superficiales en los experimentos con un flujo de alimentación bajo, se debe a la relación existente entre la  $C_s$  y el fenómeno de polarización por concentración.

Una menor velocidad de flujo favorece la concentración de polarización debido a la menor importancia de las fuerzas tangenciales en las inmediaciones de la membrana. A su vez, el desarrollo de una importante capa de polarización se traduce en una gran acumulación de solutos en la interfase membrana-fluido, de manera que se alcanzarán los límites de solubilidad de determinadas sales, potenciando su precipitación superficial. De manera inversa a la situación anterior, la  $C_f$  se ve favorecida por la presencia de un flujo de alimentación elevado (Berger and Carnahan, 1991), ya que en estas condiciones hidrodinámicas la capa de polarización es menos importante.

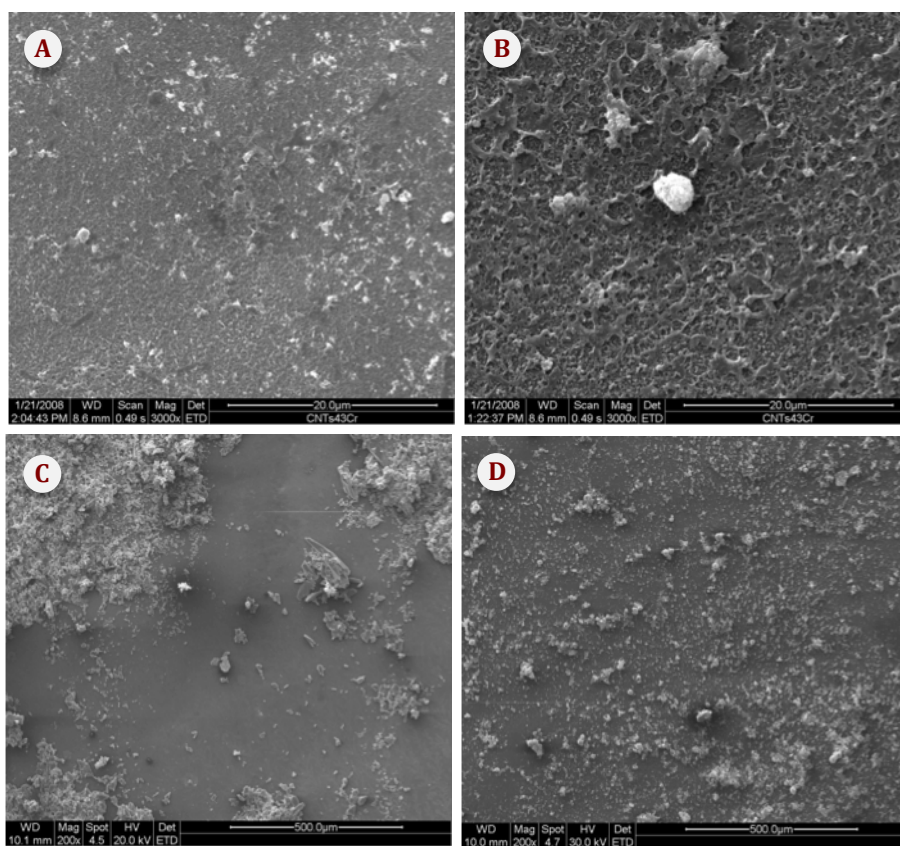
Es destacable también que el peso relativo de cristales formados en el seno del fluido ( $m^*_f$ ) mantuvo una tendencia de crecimiento positivo respecto al tiempo. Esta tendencia es muy notable en los experimentos realizados a una velocidad de alimentación baja, donde el valor calculado de  $m^*_f$  fue cero durante las primeras 20-30 horas de ensayo, según si el agente incrustante era sulfato cálcico o carbonato cálcico, respectivamente. Este retraso en el tiempo, a la hora de obtener valores de  $m^*_f$  positivos, podría atribuirse al tiempo necesario para generar suficientes núcleos en la solución saturada (periodo de inducción) que permitan la precipitación de sales. Los resultados obtenidos indican además una relación inversa entre el periodo de inducción y la velocidad del flujo.

A la vez, la importancia relativa de  $m^*_s$  respecto a  $m^*_f$  tienden a disminuir conforme avanza el ensayo. Esta tendencia es significativa en los experimentos a una velocidad de flujo alta, tanto para el sulfato cálcico como para el carbonato de calcio, donde la evolución temporal de  $m^*_s$  mostró una pendiente negativa.

Estos resultados indican que la cristalización superficial es predominante al principio de los ensayos, mientras que la cristalización en el seno del fluido tiene una importancia máxima en los procesos de incrustación, una vez transcurrido determinado tiempo. Como se ha mencionado anteriormente, en este comportamiento podría jugar un importante papel el periodo de nucleación necesario para la formación de cristales en el seno del fluido, previamente a su arrastre convectivo hasta las inmediaciones de la membrana.

**Confirmación visual de los mecanismos de formación de incrustaciones salinas.**

En el presente apartado se pretende identificar visualmente los cristales formados mediante los dos mecanismos de cristalización estudiados ( $C_s$  y  $C_f$ ) sobre la superficie de la membrana. Para ello se tomaron fragmentos de membranas procedentes de ensayos con sulfato cálcico y carbonato cálcico, en presencia y ausencia de filtro y se llevaron al microscopio electrónico de barrido. Las micrografías obtenidas se muestran en la figura 4.49.



A: Ensayo con Sulfato cálcico y filtro (3000x).

B: Ensayo con Carbonato cálcico y filtro (3000x).

C: Ensayo con Sulfato cálcico sin filtro (200x).

D: Ensayo con Carbonato cálcico sin filtro (200x)

*Figura 4.49. Micrografías procedentes de los ensayos con sales en presencia y en ausencia de filtro.*

Las fotografías A y B reflejan el aspecto de las membranas provenientes de los ensayos con filtro. Como la presencia de filtro elimina la  $C_f$ , estas membranas tienen un aspecto más homogéneo, de manera que la capa cristalizada tiene un reducido desarrollo vertical, y apenas se identificaban formaciones cristalinas de tamaño superior a las de su entorno.

En las membranas provenientes de ensayos sin filtro, las incrustaciones desarrolladas mediante el modelo combinado ( $C_s + C_f$ ) mostraban crecimientos cristalinos relativamente heterogéneos. Así pues, en las fotografías C y D puede observarse una capa incrustante basal que probablemente esta formada mayoritariamente por  $C_s$ , donde se integran numerosos cristales de mayor crecimiento vertical, formados previamente mediante  $C_f$ . Los cristales de sulfato cálcico tienen una forma alargada e irregular, mientras que en el caso del carbonato cálcico, se observaron crecimientos de aspecto circular y esponjoso.

Por lo tanto, mediante la inspección superficial, puede identificarse claramente si el ensuciamiento producido es debido a un proceso de cristalización superficial ( $C_s$ ), en el caso de los ensayos con filtro, o si las membranas han sufrido un ensuciamiento mixto por ambos tipos de cristalización ( $C_s + C_f$ ), ya que en este caso, las micrografías muestran muchas formaciones cristalinas de gran tamaño, incrustadas en una matriz cristalina de menor desarrollo vertical.

#### **4.4.8. Conclusiones.**

---

En este apartado fueron investigados los efectos de las condiciones hidrodinámicas del sistema en el régimen del flujo imperante en las inmediaciones de la membrana y en los mecanismos de formación de incrustaciones salinas, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- El tipo de enrollamiento de la membrana (plana o espiral) tiene un efecto limitado sobre el número de Reynolds ( $Re$ ) y por lo tanto no se traduce en una modificación sustancial del régimen de flujo en las inmediaciones de la membrana. En todo caso, en los ensayos en configuración plana  $Re$  fue ligeramente superior (3%) que en configuración espiral.

- La introducción de una segunda malla espaciadora en el canal de alimentación-rechazo tuvo un efecto más notable que el tipo de enrollamiento sobre el régimen de flujo, ya que supuso un incremento medio del 38,9 % en los valores de Re. Estos resultados ponen de manifiesto que parámetros dependientes de la estructura del espaciador como son la porosidad (p) y el diámetro hidráulico influyen en la variación del Re en la interfase membrana-fluido.
- La velocidad de la alimentación se mostró como el parámetro estudiado más influyente a la hora de calcular Re, ya que al aumentar la velocidad de 0,27 m/s a 0,39 m/s, se dio un incremento de Re del 57,9 %. Estos resultados indican que pequeñas modificaciones en el caudal de alimentación favorecen el incremento de Re en la superficie de la membrana.
- En condiciones de saturación de sales en la corriente de alimentación al sistema, la disminución del flujo de permeado debido a la formación de incrustaciones, esta muy influenciada por dos mecanismos de cristalización de sales: la cristalización sobre la superficie de la membrana y la cristalización en el seno de la disolución de alimentación-rechazo.
- La caída de flujo por cristalización sobre la superficie esta directamente relacionada con el fenómeno de polarización por concentración, que tiene una mayor importancia en condiciones de baja velocidad de la alimentación. Esto provoca que a una velocidad baja, la formación de incrustaciones se deba predominantemente a la cristalización superficial.
- La pérdida de producción de permeado por cristalización en el seno del fluido depende de la tasa de cristalización en la disolución y de la probabilidad de deposición de los cristales formados en esta fase, potenciándose la importancia relativa de estos procesos en condiciones de alta velocidad de la alimentación.
- El inicio del proceso de cristalización en el seno del fluido requiere del periodo de tiempo necesario para generar suficientes núcleos de cristalización en la solución saturada. Por ello, la cristalización en el seno del fluido es nula al inicio de los ensayos y va creciendo conforme avanza el

tiempo. A la vez, esto se traduce en que la cristalización superficial sea predominante en la fase inicial del ensuciamiento de las membranas.

- La cristalización superficial origina una capa de incrustación (*“scaling”*) homogénea y de escaso desarrollo vertical, mientras que la cristalización en el seno del fluido favorece el transporte de cristales hacia la superficie de la membrana, originando una capa de *scaling* de distribución mas heterogénea donde se potencia el crecimiento vertical en torno a formaciones cristalinas puntuales.

#### **4.5. ESTUDIO DEL SISTEMA DE LAVADO DE MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA EN CONDICIONES DE LABORATORIO.**

El último objetivo de la presente memoria de investigación ha sido estudiar la secuencia de lavado más adecuada para las membranas de ósmosis inversa utilizadas en los ensayos de desalación de aguas. Para ello, las membranas estudiadas han sido sometidas previamente a un proceso de ensuciamiento severo, por medio de incrustación de sales inorgánicas, ensuciamiento coloidal y biológico.

Para llevar a cabo estos experimentos, se efectuó inicialmente un ensayo de ensuciamiento utilizando como corriente de alimentación un agua de mar enriquecida con diferentes compuestos químicos y agentes microbiológicos, presentes en las aguas marinas y que constituyen los principales responsables del ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa. A continuación las membranas *sucias* se utilizaron para realizar los ensayos de limpieza que han permitido evaluar la eficacia de distintos agentes limpiadores y estimar la combinación óptima de los mismos. Finalmente se probó la eficacia de estas combinaciones de reactivos en la limpieza de membranas ensuciadas exclusivamente con microalgas (procedentes de los ensayos de ensuciamiento descritos en el apartado 4.3 de este trabajo).

Para la realización de los ensayos se emplearon dos plantas pilotos experimentales. Inicialmente el ensayo de ensuciamiento se efectuó en la planta de configuración espiral, utilizando membranas de 2521 pulgadas, con el fin de provocar un ensuciamiento rápido, severo y homogéneo. A continuación se tomaron fragmentos de la membrana *sucia*, realizándose una batería de ensayos de limpieza en la célula de flujo.

##### **4.5.1. Características del agua de alimentación en el ensayo de ensuciamiento.**

---

Se utilizó una agua de mar, captada mediante sondeo, proveniente de la Planta de Cultivos Vivos Marinos que se encuentra en el Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (C.A.S.E.M.). Su composición química se muestra en la tabla 4.8.

La composición química de este agua se encuentra dentro de los valores medios característicos de aguas marinas captadas mediante sondeo, aunque la salinidad supera levemente los valores recomendados por el fabricante de las membranas, que es de 32 g/L.

Características del agua de aporte (Tabla 4.8).

Parámetros	
Salinidad (g/L)	37
pH	8.47
Alcalinidad (mM)	2.43
C.O.T. (mg/L)	1.97
S.S. (mg/L)	4.29
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μM)	1.09
SiO <sub>2</sub> (μM)	140
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μM)	39.52
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μM)	7.79
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μM)	26.84

Para provocar un ensuciamiento severo de las membranas, se añadieron al agua de alimentación los principales agentes químicos causantes del ensuciamiento de las membranas. Estos son sales inorgánicas (Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y sílice coloidal (Lee and Lee, 2000). Además, se introdujo un agente causante de ensuciamiento biológico (microalgas). En el caso de las sales inorgánicas, se elevaron las concentraciones de sus iones en el agua de alimentación hasta alcanzar su límite de solubilidad. También se adicionó una concentración de 50 mg/L de sílice coloidal (Aerosil®200) y un cultivo de la microalga *nannochloropsis gaditana* hasta obtener una concentración de 2x10<sup>6</sup> células/ml en el tanque de alimentación. Los agentes ensuciantes utilizados (sales, coloides y microorganismos) están descritos en la bibliografía como los principales causantes del ensuciamiento de las membranas en las plantas desaladoras de ósmosis inversa (Lee and Lee, 2000, Wang and Tarabara, 2007).

#### 4.5.2. Caracterización de la membrana limpia.

La caracterización de las condiciones de operación de la membrana en la célula de flujo permitió establecer un nivel de referencia para la comparación de los resultados entre diferentes ensayos de limpieza. Para ello se utilizó un fragmento de membrana nueva, y se pusieron análogas condiciones de operación que regirían en el resto de los ensayos de limpieza. Los resultados de la prueba fueron utilizados como blanco y se recogen en la tabla 4.17.



*Tabla 4.17. Resultados del ensayo de caracterización.*

Parámetros	
Caudal normalizado (L/h)	0.582
Rechazo salino (F %)	98.9
Flujo de permeado (L/m <sup>2</sup> día)	900.9
Temperatura (°C)	25

#### 4.5.3. Estudio del ensuciamiento de las membranas destinadas posteriormente a la limpieza.

##### 4.5.3.1. Evolución de la cantidad y calidad del permeado.

Durante el ensayo de ensuciamiento se realizó un seguimiento de los principales parámetros de operación del sistema. Los resultados obtenidos están recogidos en la tabla 4.18.

*Tabla 4.18. Ensayo de ensuciamiento. Principales parámetros de operación.*

Evolución de los Principales parámetros de operación						
Tiempo (h)	$\Omega_P$ ( $\mu S/cm$ )	$Q_P$ (L/h)	$\Omega_R$ ( $\mu S/cm$ )	$Q_R$ (L/h)	$\Omega_A$ ( $\mu S/cm$ )	$T$ (°C)
0	851	22,27	66600	558	59500	23
0,5	802	18,91	64100	562	59400	23,4
3	885	16,73	63000	567	59400	23,8
3,75	945	16,33	62800	569	59300	24,2
21,75	1386	12,52	62900	578	59400	23,5
29	1453	11,92	63000	578	59600	24,4
31,5	1491	11,94	62900	578	59600	24,6
47,5	1543	11,44	63100	578	59700	24,3
52	1590	11,29	63200	578	59700	24,2
73	1631	10,73	63200	580	59900	23,4
121,5	1780	9,95	63900	584	60500	23,5
142,5	1811	9,74	64000	587	59300	23,7
144,75	1819	9,65	60500	588	59400	23,7

$\Omega_P$ : Conductividad del permeado,  $Q_P$ : Caudal de permeado normalizado,  $\Omega_R$ : Conductividad del rechazo,  $Q_R$ : Caudal de rechazo,  $\Omega_A$ : Conductividad de la alimentación,  $T$ : Temperatura del rechazo.

El estudio de la evolución del caudal de permeado normalizado y de su conductividad son relevantes para estimar el grado de ensuciamiento producido durante el ensayo, además permite un mejor conocimiento de los procesos desencadenantes del ensuciamiento.

En la figura 4.50 se recoge la evolución temporal del caudal de permeado relativo ( $Q/Q_0$ ) y el rechazo de sales de la membrana (%F) durante el experimento. Puede observarse un descenso muy acusado del caudal de permeado durante las primeras 22 horas de funcionamiento del sistema, produciéndose una pérdida de rendimiento del 43,8 %. Tras este periodo inicial se establece una segunda fase, con una pendiente de descenso mas suave durante el resto del ensayo, de manera que al final de éste, la membrana había perdido un total del 56,7% de su permeabilidad.

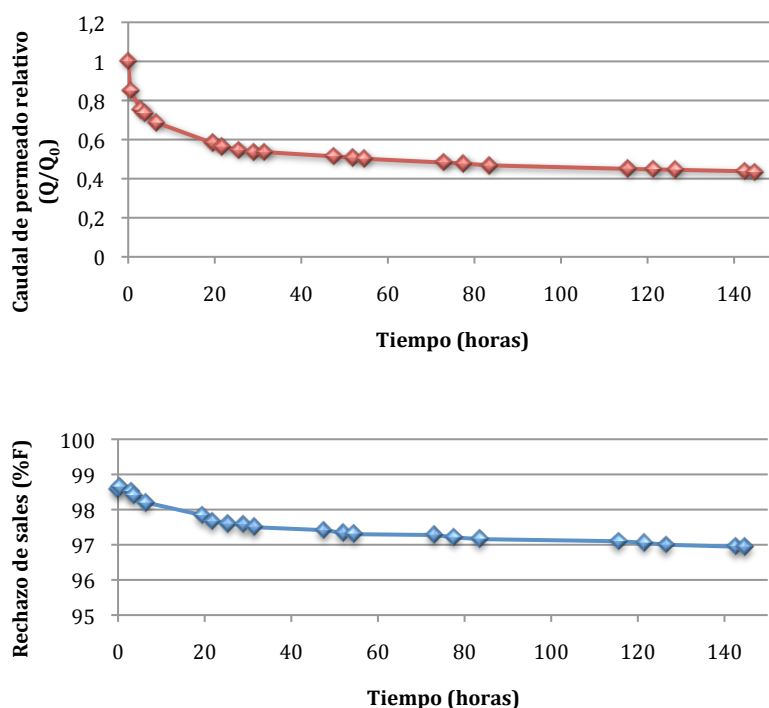


Figura 4.50. Evolución del caudal de permeado relativo y del rechazo de sales en el ensayo de ensuciamiento.

El descenso drástico del caudal de permeado en las primeras horas del ensayo (cerca del 44 %) es debido a las características del agua de alimentación, rica en sales inorgánicas, coloides y microorganismos, y puede explicarse por varios factores.

En primer lugar el empuje convectivo, por efecto de la alta presión, de los componentes coloidales del agua sobre la membrana produce la saturación de la sílice coloidal en las inmediaciones de ésta, formando una *torta* (cake layer) que origina una notable resistencia hidráulica (Wang and Tarabara, 2007). Además, este empuje convectivo favorece la acumulación de microalgas formando un tupido tapiz que cubre de manera homogénea toda la superficie. Estos procesos se unen a la rápida formación de incrustaciones salinas, debido al crecimiento cristalino de aquellas sales que van superado su límite de solubilidad.

Por tanto, puede concluirse que en este ensayo se ha generado un importante ensuciamiento de las membranas, tal y como se quería conseguir.

Respecto al rechazo de sales, como puede observarse en la figura 4.50, el comportamiento es análogo, existiendo una primera fase que dura aproximadamente 22 horas de descenso en el rechazo salino. A continuación, y hasta el final del experimento, se da una segunda fase con una pendiente de descenso más suave

La primera fase coincide con el periodo del ensayo donde se estaba produciendo una importante caída en el caudal de permeado relativo. Esto pone de manifiesto que la rápida formación de la capa de *fouling* en este periodo inicial, no solo se tradujo en una reducción del flujo de permeado, sino que a la vez ocasionó un aumento del paso de sales a través de la membrana en un valor cercano al 0,9%.

Sin embargo, el paso de sales es muy inferior a la caída de caudal de permeado relativo que se dio en ese mismo periodo y que fue del 43,8%. Esto demuestra que en el proceso de la ósmosis inversa, el paso de disolvente y de soluto son fenómenos que actúan separadamente y una pérdida importante en la permeabilidad de la membrana no se traduce en una reducción proporcional en la calidad del permeado.

Tras este periodo inicial se alcanza una cierta estabilización del rechazo salino, de manera que la curva presenta una tendencia de descenso mas suave, registrándose en esta segunda etapa una reducción del rechazo salino del 0,73%. Si se tiene en cuenta la totalidad del ensayo, el paso de sales se incrementó en un 1,63 %,

oscilando los valores entre el 98,6 % inicial y el 96,94 % registrado al final del ensayo de ensuciamiento. Estos valores son muy cercanos a los marcados por el fabricante de las membranas (99%), si tenemos en cuenta que la disolución de alimentación presentaba una salinidad superior a la recomendada (37 g/L) y tenía una gran tendencia al ensuciamiento de las membranas debido a la abundante presencia de material coloidal, sales y microorganismos.

#### **4.5.4. Autopsia de la membrana sucia.**

---

Una vez finalizado el ensayo de ensuciamiento se procedió a realizar una autopsia con el objetivo de analizar la naturaleza del *fouling* depositado sobre la membrana. En primer lugar se realizó una inspección visual externa y posteriormente se procedió a abrir el elemento de membrana eliminando los adhesivos de protección y desenrollando los sobres de membranas alojados en su interior. El procedimiento seguido para la autopsia se ha descrito en el apartado de Metodología y Plan de Trabajo.

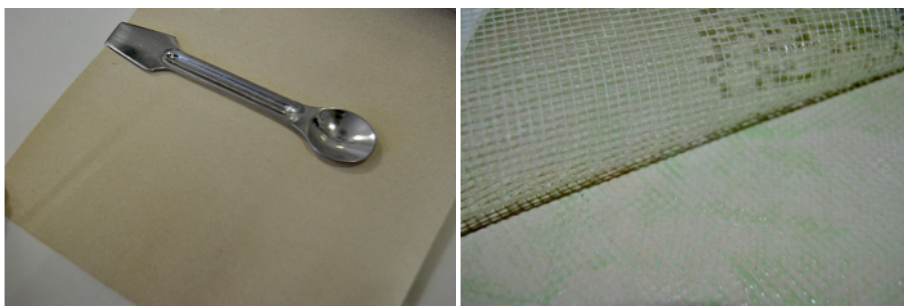
##### **4.5.4.1. Inspección externa del elemento de membrana.**

Se comprueba que el elemento mantiene su integridad física sin presentar roturas ni deformaciones exteriores. Tanto el tubo de permeado como el anillo de entrada mantienen su integridad estructural y no se detecta efecto telescopio. Puede concluirse, por tanto, que no se han producido diferenciales de presión excesivos durante el ensayo, pues éstos hubieran dañado la estructura del elemento de membrana.

Sí se observaron, sin embargo, restos de microalgas tapizando tanto el anillo de entrada como el de salida, lo que indica que determinada carga de microorganismos superaron el sistema de pretratamiento y accedieron al elemento de membrana, produciendo su ensuciamiento.

#### **4.5.4.2. Inspección interna del elemento de membrana.**

Tras el corte y el desenrollado de la membrana, se observó que las hojas, el soporte y las líneas de pegamento mantienen su integridad. El acceso a la cara activa de la membrana mostraba una densa capa de suciedad que cubría de manera homogénea toda la superficie. Aunque en plantas industriales el ensuciamiento de las membranas no se produce de manera homogénea, ya que a menudo la presencia de biopelículas se localiza a la entrada del elemento y a la salida suelen aparecer la mayoría de las incrustaciones salinas, en la membrana de estudio no se aprecia esta dispersión de los diferentes tipos de ensuciamiento. Esto puede ser debido a la gran abundancia de todos los agentes causantes de ensuciamiento en la corriente de alimentación y a las reducidas dimensiones de la membrana utilizada que solo tiene una superficie activa de 1,11 m<sup>2</sup>. Así pues, se identificó una densa capa de *fouling* de color blanquecino-verdoso de grano muy fino (Figura 4.51).



*Membrana limpia.*

*Membrana sucia.*

---

*Figura 4.51. Fotografías de la membrana limpia y de la membrana procedente del ensayo de ensuciamiento.*

---

#### **4.5.4.3. Evaluación de la membrana. Prueba de flujo y retención de sales.**

Una vez ensuciada la membrana se extrajo de su carcasa y se recortó en fragmentos adecuados. Uno de ellos se llevó a la célula de flujo, haciendo pasar a su través una corriente de agua al objeto de conocer el deterioro que había sufrido durante el ensuciamiento. Los resultados aparecen registrados en la tabla 4.19. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el ensayo de caracterización (Tabla 4.17), se observa como la membrana sucia presenta una sensible reducción de su permeabilidad, de manera que produce un 38,1 % menos de permeado que la membrana limpia en las mismas condiciones de operación.

Además, puede observarse una ligera disminución del factor de rechazo de sales, en comparación con el comportamiento de la membrana limpia, de manera que el proceso de ensuciamiento severo que sufrió previamente la membrana se traduce también en un ligero aumento del paso de sales (0,94%). Los valores de caudal de permeado normalizado y rechazo de sales, obtenidos en este ensayo, se utilizaron como valores de referencia para estimar la efectividad de los lavados.

*Tabla 4.19. Resultados de la prueba de flujo con membrana limpia y sucia.*

Parámetros	$Q_p$ (L/h)	$\Omega_p$ ( $\mu S/cm$ )	%F
Membrana limpia	0,58	980	98,90
Membrana sucia	0,36	1821	97,96

$\Omega_p$ : Conductividad del permeado,  $Q_p$ : Caudal de permeado normalizado, %F: Rechazo de sales.

#### 4.5.4.4. Análisis químico del depósito.

En la tabla 4.20 se representan los resultados del análisis químico efectuado al *fouling* depositado sobre la membrana. La masa total de suciedad depositada fue de 128 g por cada metro cuadrado de membrana. Es destacable la presencia de calcio, potasio, magnesio, sodio y silicio. Estos elementos concuerdan con la composición de los agentes químicos responsables del ensuciamiento (carbonato cálcico, sulfato cálcico, sílice coloidal). La importancia de las microalgas puede observarse en el valor del carbono orgánico total (10,85 g de COT por cada kilogramo de *fouling*).

*Tabla 4.20. Resultados del análisis químico del fouling.*

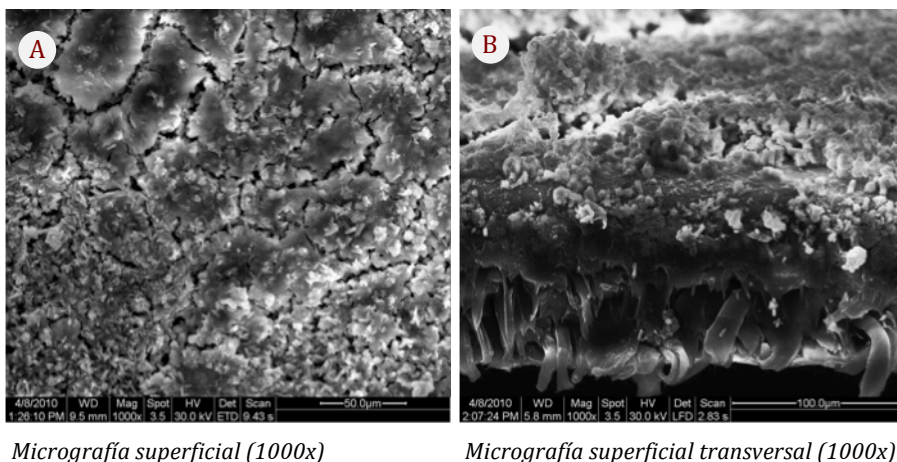
Composición	Unidades	Fouling	Composición	Unidades	Fouling
COT	mg C/Kg	10085,13	Potasio	mg/kg	1477,34
CI	mg C/Kg	3729,13	Litio	mg/kg	-
Aluminio	mg/kg	435,94	Magnesio	mg/kg	2039,06
Boro	mg/kg	-	Manganeso	mg/kg	3,12
Bario	mg/kg	-	Sodio	mg/kg	20859,37
Calcio	mg/kg	14140,62	Silicio	mg/kg	1871,09
Cobre	mg/kg	216,40	Estroncio	mg/kg	210,94
Hierro	mg/kg	34,60	Peso seco	g/m <sup>2</sup>	128

#### **4.5.4.5. Inspección microscópica de la superficie de la membrana**

La observación de los fragmentos de membrana en el microscopio electrónico de barrido, permitieron visualizar en detalle la morfología, espesor y naturaleza de la *torta* de suciedad depositada sobre la membrana. Para ello, fue necesario el acondicionamiento previo de las muestras y su metalización con una capa de oro.

Las micrografías realizadas (Figura 4.50) muestran una importante capa de *fouling* depositado sobre la superficie de la membrana. Esta capa se compone de materiales de diferente naturaleza. Así, sobre la membrana se extiende una capa basal formada fundamentalmente por sílice coloidal que presenta una serie de fracturas y grietas originadas por la contracción del material durante el proceso de secado de las muestras, realizado previamente a su introducción en el microscopio. Sobre esta capa se depositan gran cantidad de agregados y crecimientos cristalinos de naturaleza carbonatada que se mezclan con restos orgánicos.

Utilizando la micrografía de corte transversal que se muestra en la figura 4.50B se ha realizado una estimación cuantitativa del espesor de la capa de *fouling*. El grosor de esta capa varía entre 15 y 18  $\mu\text{m}$ , aunque la presencia de agregados eleva esta cifra hasta los 25  $\mu\text{m}$  en zonas puntuales. El espesor de esta capa provoca una sensible disminución en la permeabilidad de la membrana y explica, por tanto, la intensa caída del caudal de permeado normalizado durante el ensayo de ensuciamiento.



---

*Figura 4.50. Micrografías de la membrana sucia.*

---

El microanálisis de energía dispersiva (EDS) realizado sobre la membrana sucia (Figura 4.51) muestra los principales elementos químicos presentes en la zona más superficial de la misma y ofrece, por tanto, información sobre la naturaleza química de los depósitos. Como puede observarse en la figura, existe una importante presencia de calcio, lo que indica la formación de incrustaciones salinas por precipitación de carbonato y sulfato cálcico principalmente. Además, la presencia de silicio indica la formación de una capa de *fouling* coloidal por la acumulación de sílice.

Por otro lado, el azufre apunta a la existencia de precipitados de sulfato cálcico, ya que aunque este elemento está en la estructura molecular de la poliamida aromática, podemos descartar este origen debido al efecto de apantallamiento ejercido por la gruesa capa de *fouling* existente. El pico del oro proviene de la metalización previa de la muestra.

La relación entre los picos del carbono y oxígeno también arroja información sobre el ensuciamiento de la membrana. Los análisis EDS realizados sobre membranas limpias han mostrado una relación C/O superior a 1.8, debido a la señal producida por la propia estructura de la poliamida aromática. Sin embargo, la formación de incrustaciones salinas ricas en carbonatos y sulfatos o el desarrollo de una capa de *fouling* coloidal de naturaleza silíceo, provocan una disminución de la relación C/O medido sobre la superficie de la membrana. Esto es debido a que los compuestos implicados en el ensuciamiento tienen una mayor abundancia relativa de oxígeno que la poliamida aromática. La relación C/O medida sobre la membrana sucia da un valor de 0.4, lo que indica la presencia de incrustaciones salinas y/o sílice coloidal.

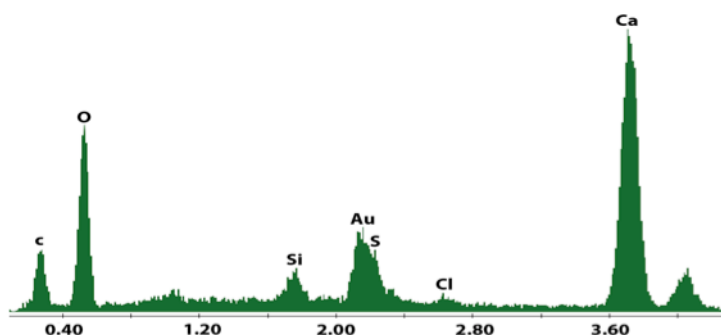


Figura 4.51. Microanálisis EDS de la membrana sucia.



#### **4.5.5. Realización de los ensayos de limpieza.**

---

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de limpieza. Se realizó una batería de ensayos para probar la capacidad limpiadora de una serie de agentes físicos y químicos, permitiendo además estimar las concentraciones óptimas de los reactivos utilizados.

Para la realización de los experimentos se empleó la célula de flujo, cuyas características han sido detalladas en el apartado de metodología. Se fueron probando por separado diferentes agentes limpiadores, preparándose en cada ensayo 5 L de solución limpiadora que se almacenó en el tanque de alimentación de la planta.

Una vez colocado el fragmento de membrana sucia en la célula, se hacía circular la solución de limpieza en circuito cerrado durante 30 minutos, periodo en el que se ejercía el efecto limpiador sobre la membrana. La recirculación de la solución de limpieza se hacía sin elevar la presión del sistema, de manera que la presión en la línea se mantenía en 1,2 bares. Durante el proceso se controlaba en todo momento la temperatura y el pH de la corriente de alimentación.

Al finalizar esta etapa se eliminaban los restos del agente limpiador y se realizaba una prueba de flujo y rechazo de sales de la membrana limpiada, utilizando los parámetros de operación óptimos marcados por el fabricante de las membranas. Estos son, una solución de alimentación de 32 g/L de NaCl, una presión de operación de 55,16 bares y 25 °C de temperatura.

La prueba de flujo tenía una duración de dos horas, de manera que durante los primeros 30 minutos se alcanzaba la presión de operación y posteriormente se dejaba un periodo de 90 minutos para asegurar la adaptación de la membrana a las nuevas condiciones de operación. Una vez estabilizado el sistema, se tomaban medidas de caudal y de conductividad tanto del permeado, como de las corrientes de alimentación y rechazo.

Las variables medidas permitieron caracterizar la membrana tras el lavado y calcular otros parámetros relevantes para estudiar su comportamiento, como son el flujo de permeado normalizado y el factor de rechazo de sales (F%).

Se probaron cinco concentraciones diferentes de reactivo para cada uno de los agentes limpiadores estudiados. De esta batería, se consideró como *concentración extrema* aquella que logró una mayor recuperación del caudal de permeado normalizado. La *concentración óptima* sería aquella que consigue mejores resultados empleando una menor cantidad de agente limpiador, medida como aquella concentración que supone una mayor recuperación de caudal de permeado normalizado, respecto al ensayo de concentración inmediatamente inferior. El establecimiento de condiciones óptimas y extremas de limpieza permitirá optimizar el proceso, seleccionando las concentraciones de reactivos que reúnan una máxima eficacia en la limpieza y un mínimo coste económico.

#### 4.5.5.1. Limpieza con EDTA.

En la tabla 4.21 se representan las cantidades de reactivo utilizado en los ensayos de limpieza con Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA). Las concentraciones se expresan en gramos de reactivo por cada m<sup>2</sup> de membrana (g/m<sup>2</sup>), para facilitar la extrapolación de los datos a sistemas que utilicen membranas de diferentes dimensiones. También se refleja la concentración de EDTA en porcentaje en peso, ya que esta medida es muy utilizada en la industria de la desalación.

Tabla 4.21. Cantidad de EDTA utilizado en los ensayos de limpieza.

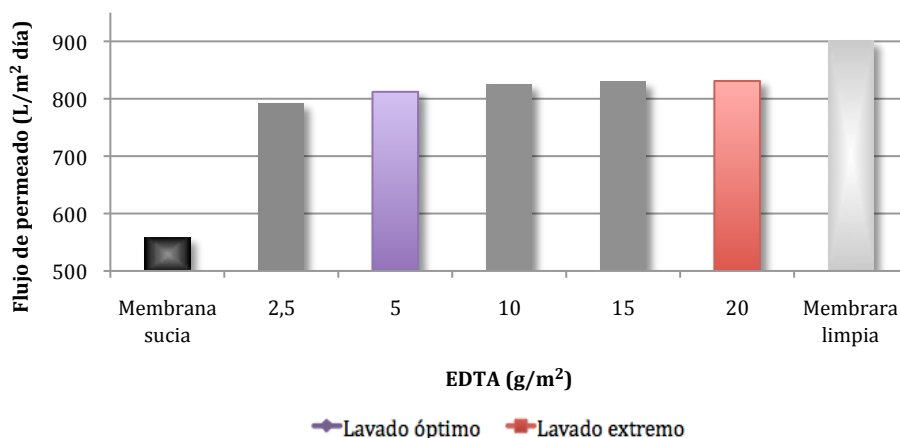
EDTA	g/m <sup>2</sup>	W (%)
Limpieza 1	2,5	0,05
Limpieza 2	5	0,1
Limpieza 3	10	0,2
Limpieza 4	15	0,3
Limpieza 5	20	0,4

*g/m<sup>2</sup>*: Gramos de EDTA por cada m<sup>2</sup> de membrana. *W (%)*: Porcentaje en peso de EDTA.

#### Efectividad de la limpieza

En la figura 4.52 se muestra el flujo de permeado normalizado registrado en los ensayos de limpieza con EDTA. Como puede observarse, la presencia del agente quelatante en la solución de lavado se traduce en una importante recuperación del flujo de permeado, incluso cuando la concentración del agente limpiador es baja.

Así, la limpieza con 2,5 g/m<sup>2</sup> de EDTA muestra solo una pérdida del 12,7 % del flujo, con respecto a los resultados obtenidos con la membrana limpia, alcanzándose valores de pérdida inferiores al 10 % (9,86 %) en el ensayo con 5 g/m<sup>2</sup>. Sin embargo, los lavados con concentraciones de EDTA superiores a 5 g/m<sup>2</sup> no reflejan mejoras significativas de la producción de permeado, ya que el incremento en el flujo entre los ensayos de 5 y 20 g/m<sup>2</sup> es tan solo del 2,1 %.



---

*Figura 4.52. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes concentraciones de EDTA.*

---

En la tabla 4.22 se muestra un resumen de los resultados correspondientes a los lavados realizados con EDTA. Es destacable la importante recuperación del flujo de permeado, que llega a los 830,91 L/m<sup>2</sup>-día en el ensayo con 20 g/m<sup>2</sup> de EDTA.

En cuanto al rechazo salino, aunque este parámetro no se vio afectado especialmente durante el ensuciamiento de la membrana, se observa también una leve recuperación del mismo, como consecuencia de la limpieza, de manera que se recuperan valores muy cercanos a los de la membrana limpia (98,83 %).

Tabla 4.22. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza con EDTA.

EDTA	Flujo de permeado (L/m <sup>2</sup> día)	Descenso Flujo (%)	Rechazo de sales (F %)
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	812,04	9,86	98,81
Lavado extremo	830,91	7,77	98,83
Limpia	900,9	0	98,9

El buen comportamiento del EDTA como agente de limpieza puede explicarse por su naturaleza química. Su capacidad para formar enlaces covalentes coordinados a cationes metálicos, hacen del EDTA un ligando con gran capacidad para secuestrar estos cationes (Siavash Madaeni et al., 2001), muy comunes en las aguas de alimentación de plantas desaladoras.

Es especialmente relevante el efecto quelante sobre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , pues la acción del EDTA sobre ellos dificulta la precipitación de sales en las inmediaciones de la membrana, evitando la formación de incrustaciones de carbonato cálcico y sulfato cálcico fundamentalmente. También es destacable el papel del EDTA como agente limpiador del *biofouling*, pues tanto el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , forman parte importante de la matriz de exopolisacáridos existente en biopelículas microbianas.

Podemos concluir, por tanto, que el EDTA tiene una acción notable en la limpieza de las membranas y que la concentración óptima del reactivo es de 5 g/m<sup>2</sup>, en las condiciones de operación del sistema.

#### 4.5.5.2. Limpieza con Bisulfito Sódico.

En la tabla 4.23 se representan las concentraciones de Bisulfito sódico utilizadas en los diferentes ensayos de limpieza, expresados en gramos de reactivo por cada m<sup>2</sup> (g/m<sup>2</sup>) de membrana y en porcentaje en peso (W %).

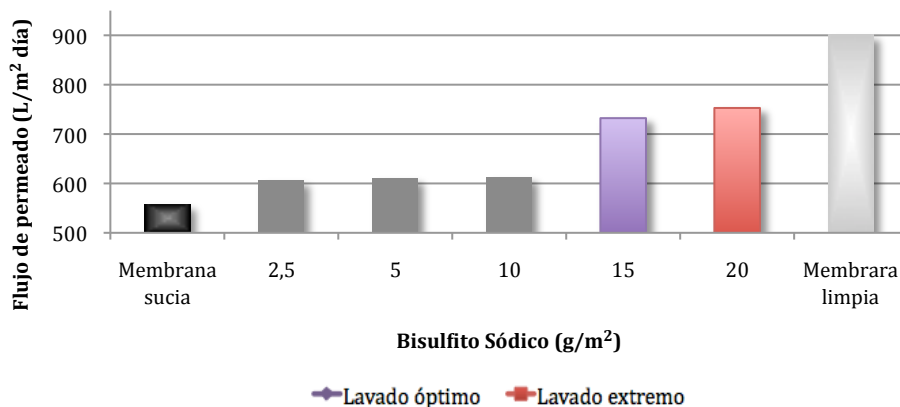
**Tabla 4.23. Cantidad de bisulfito sódico utilizado en los ensayos de limpieza.**

<b>Bisulfito sódico</b>	<b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>W (%)</b>
Limpieza 1	2,5	0,05
Limpieza 2	5	0,1
Limpieza 3	10	0,2
Limpieza 4	15	0,3
Limpieza 5	20	0,4

*g/m<sup>2</sup>: Gramos de Bisulfito Sódico por cada m<sup>2</sup> de membrana. W (%): Porcentaje en peso.*

### Efectividad de la limpieza

En la figura 4.53 se muestra el flujo de permeado normalizado registrado en los lavados con bisulfito sódico y en los ensayos con las membranas sucia y limpia. Aunque se observa una correlación positiva entre la concentración de reactivo y la recuperación de la membrana, la mejora de la permeabilidad ha sido baja en los lavados con concentraciones inferiores a 15 g/m<sup>2</sup>, pues tan solo se consiguió recuperar el 6,1% del flujo.



**Figura 4.53. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes concentraciones de bisulfito sódico.**

Sin embargo, el paso de 10 a 15 g/m<sup>2</sup> de reactivo se tradujo en una sensible mejora en la eficacia del lavado, pues se elevó en un 13,45 % la producción de permeado.

Los resultados del ensayo con 20 g/m<sup>2</sup> no parecen indicar una mejora importante al aumentar la concentración ya que la producción solo aumentó un 2,29 %, con respecto al experimento anterior. El máximo flujo de permeado conseguido fue de 752,84 L/m<sup>2</sup>-día.

En la tabla 4.24 se establece una comparación del flujo de permeado, descenso de flujo respecto al blanco y factor de rechazo de sales, entre las membranas lavadas a concentraciones óptima y extrema de reactivos y las membranas sucia y limpia.

*Tabla 4.24. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza con bisulfito sódico.*

<b>Bisulfito sódico (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>	<b>Flujo de permeado (L/m<sup>2</sup> día)</b>	<b>Descenso Flujo (%)</b>	<b>Rechazo de sales (F %)</b>
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	732,23	18,72	98,72
Lavado extremo	752,84	16,43	98,75
Limpia	900,9	0	98,9

Según los resultados de la tabla anterior, la máxima recuperación en el rendimiento de la unidad se produjo en el ensayo con 20 g/m<sup>2</sup>, lo que supone un descenso del flujo del 16,43 % con respecto al blanco. Por lo tanto, la capacidad de limpieza del Bisulfito sódico ha sido sensiblemente inferior a otros agentes químicos utilizados, como el EDTA, donde se registró una eficacia máxima del lavado del 92,24 % respecto al blanco, mientras que en los ensayos con Bisulfito sódico solo se ha alcanzado una recuperación del 83,57%.

En cuanto al rechazo de sales, en este caso también se consigue recuperar la capacidad de retención de sales de la membrana hasta niveles cercanos al blanco (98,75 %) , aunque sin llegar a los resultados obtenidos en lavados con otros agentes químicos como el EDTA o el LAS donde el factor de rechazo de sales llegó al 98,83 %.

El Bisulfito sódico es un agente químico muy utilizado como pretratamiento en plantas desaladoras. Su misión es evitar, mediante neutralización, la presencia de

agentes oxidantes como el cloro que puedan acceder al interior de los módulos de ósmosis inversa.

La acción limpiadora del bisulfito sódico esta muy relacionada con su papel como agente antioxidante y desinfectante. Su funcionamiento como antioxidante se produce porque al entrar en contacto con el cloro, reacciona con él para formar sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y trazas de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), eliminando por tanto el cloro libre presente en la corriente de alimentación, debido a un posible pretratamiento de cloración. Este compuesto también es utilizado para controlar el crecimiento biológico en los módulos de membrana, ya que ejerce un efecto biocida sobre las bacterias aeróbicas.

Su carácter reductor le permite actuar sobre incrustaciones inorgánicas como el carbonato cálcico y eliminar depósitos de hierro y aluminio. Además, su efecto biocida ha podido contribuir a la reducción del *biofouling* presente sobre la membrana sucia, que estaba compuesto principalmente por microalgas.

Su papel como agente desinfectante puede ponerse en entredicho ya que la liberación de sulfato sódico, puede favorecer el crecimiento de bacterias reductoras de sulfatos, que utilizan este compuesto como sustrato. Esto puede favorecer la generación de *biofouling* debido a la proliferación de colonias de bacterias sulfatoreductoras y de sus metabolitos.

Aunque la acción del Bisulfito sódico en los ensayos de limpieza ha demostrado su eficacia como agente limpiador, su uso de manera aislada ha dado resultados mas discretos que otros agentes de limpieza, requiriendo en todo caso, altas concentraciones de reactivos ( $15 \text{ g/m}^2$ ) para asegurar un efecto limpiador destacable.

#### **4.5.5.3. Sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).**

En la tabla 4.25 se representan las concentraciones de LAS utilizadas, expresadas en  $\text{g/m}^2$  de membrana y en porcentaje en peso (% W). A diferencia de ensayos anteriores, el rango de concentraciones oscila entre 1 y  $10 \text{ g/m}^2$ .

Tabla 4.25. Cantidad de LAS utilizado en los ensayos de limpieza.

LAS	g/m <sup>2</sup>	W (%)
Limpieza 1	1	0,02
Limpieza 2	2,5	0,05
Limpieza 3	5	0,1
Limpieza 4	7,5	0,15
Limpieza 5	10	0,2

$g/m^2$ : Gramos de LAS por cada  $m^2$  de membrana.  $W$  (%): Porcentaje en peso.

### Efectividad de la limpieza

La figura 4.54 representa el flujo de permeado normalizado obtenido en los diferentes lavados con LAS, en comparación con la producción de permeado de las membrana sucia y limpia.

Como puede observarse en la gráfica la presencia del tensioactivo en las soluciones de limpieza, se traduce en una importante recuperación de la permeabilidad de la membrana. Incluso en concentraciones bajas ( $1g/m^2$ ), se logró una recuperación del 84,3 % del flujo respecto a los valores de la membrana limpia, estabilizándose la producción de permeado en los  $759,7 L/m^2\cdot día$ .

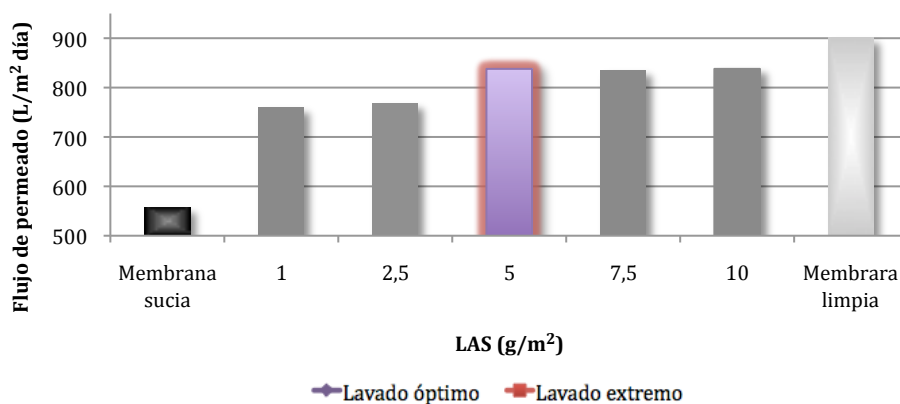


Figura 4.55. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes concentraciones de LAS.



Si analizamos la eficacia de las diferentes concentraciones de LAS utilizadas en los lavados, se comprueba que el incremento mas significativo en la producción de permeado se da a una concentración de 5 g/m<sup>2</sup>, consiguiendo una mejora del flujo del 7,78 % respecto al ensayo de concentración inmediatamente inferior. Utilizando esta concentración se lograron niveles globales de recuperación del flujo cercanas al 93 % (92,98 %), lo que supone una pérdida de tan solo un 7% con respecto al blanco.

Tanto el ensayo de limpieza con 7,5 g/m<sup>2</sup> como el de 10 g/m<sup>2</sup>, mostraron flujos de permeado muy parecidos al óptimo, aunque ninguno de ellos llegó al valor de 837,6 L/m<sup>2</sup>-día correspondiente al ensayo con 5g/m<sup>2</sup>. Por ello, en el caso del LAS, la concentración óptima coincide con la extrema, pues se ha demostrado que el uso de concentraciones superiores a 5 g/m<sup>2</sup> no se traduce en un aumento en la eficacia del lavado, en las condiciones de operación del sistema.

La tabla 4.26 recoge una resumen de los principales parámetros de operación medidos durante los ensayos de limpieza con LAS.

Los niveles de permeado alcanzados en estos ensayos son muy significativos, registrándose un descenso del flujo respecto al blanco de solo un 7%. Estos datos indican que el LAS tiene una alta capacidad para remover la capa de *fouling* depositada sobre la membrana y que mantiene una eficiencia superior a otros agentes limpiadores utilizados.

---

*Tabla 4.26. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza con LAS.*

---

LAS	Flujo de permeado (L/m <sup>2</sup> día)	Descenso Flujo (%)	Rechazo de sales (F %)
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	837,88	7	98,83
Lavado extremo	837,60	7,03	98,83
Limpia	900,9	0	98,9

Además puede observarse como ha disminuido el paso de sales a través de la membrana, lográndose mejorar el factor de rechazo desde el 97,96 % que presentaba la membrana sucia, hasta el 98,83 %, con la aplicación de una solución de limpieza con 5 g/m<sup>2</sup> de LAS. Con estos valores, la recuperación del rechazo salino ha llegado prácticamente a su límite, presentando una diferencia de tan solo un 0,07% con respecto al blanco.

El comportamiento del LAS como agente limpiador viene determinado por su acción como tensioactivo. Estos compuestos presentan en su estructura molecular grupos simultáneos fuertemente polares (sulfonatos) y fuertemente no polares (alquílicos). La estructura polar-apolar produce una ordenación particular de la molécula cuando se encuentra disuelta en agua, con gran tendencia a situarse en las interfases. Inicialmente el LAS se acumula en la superficie del fluido, orientando su parte hidofílica hacia el agua y la hidrofóbica hacia el exterior, con lo que provoca una importante disminución de la tensión superficial.

Una vez superada una concentración crítica del tensioactivo, en el que éste ha cubierto ya toda la interfase, entonces las moléculas se dirigen hacia el interior del líquido formando micelas, en las que las partes hidrofóbicas quedan en el centro y los restos solubles en agua se orientan hacia el disolvente.

La acción limpiadora del LAS se basa por tanto, en la capacidad de estas micelas para solubilizar compuestos orgánicos presentes en la capa de suciedad depositada sobre la membrana.

Las partículas orgánicas, fuertemente hidrófobas, quedan adheridas a la cadena alquílica y atrapadas en el interior de las micelas, que sin embargo poseen una fuerte afinidad por el agua en su cara externa, permitiendo el arrastre del complejo hacia la corriente de rechazo. Además, como consecuencia de esta estructura química, el LAS tiene influencia en las interacciones hidrofóbicas existentes entre las membranas y los microorganismos que se adhieren a ella, afectando al proceso de formación de la biopelícula (Ridgway, 1988).

#### **4.5.5.4. Limpieza con ácido cítrico.**

En la tabla 4.27 se representan las concentraciones de ácido cítrico utilizadas en los lavados y expresadas en g/m<sup>2</sup> y en porcentaje en peso (% W) de reactivo utilizado. Se ajustó el pH de la solución de lavado hasta un valor de 4, y se mantuvo el pH estabilizado durante la limpieza.

Ácido cítrico	g/m <sup>2</sup>	W (%)
Limpieza 1	2,5	0,05
Limpieza 2	5	0,1
Limpieza 3	10	0,2
Limpieza 4	15	0,3
Limpieza 5	25	0,5

*g/m<sup>2</sup>: Gramos de Ácido cítrico por cada m<sup>2</sup> de membrana. W (%): Porcentaje en peso.*

---

*Tabla 4.27. Cantidad de ácido cítrico utilizado en los ensayos de limpieza.*

---

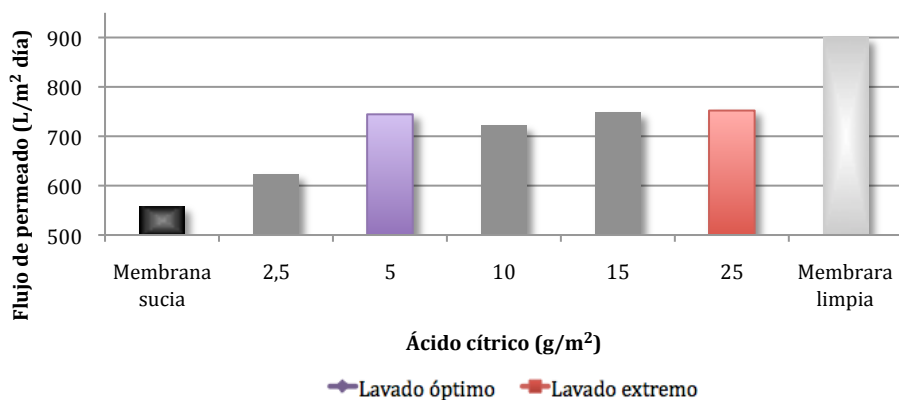
#### **Efectividad de la limpieza.**

La figura 4.55 muestra el flujo de permeado normalizado registrado en los lavados con ácido cítrico y en los ensayos con las membranas sucia y limpia. Puede observarse una correlación positiva entre la concentración de reactivo utilizado y la efectividad del proceso de limpieza. A concentraciones bajas de reactivo (2,5 g/m<sup>2</sup>) los resultados han sido modestos, pues tan solo se logró una recuperación del 7,1 % del flujo, con respecto a la membrana sucia.

El ensayo de limpieza con 5 g/m<sup>2</sup> de ácido cítrico supone un salto importante en la efectividad del lavado, pues supone una mejora del 13,6 % con respecto al experimento con una concentración inmediatamente inferior. Puede concluirse por tanto, que las condiciones óptimas de reactivo se dan a una concentración de 5 g/m<sup>2</sup>.

Los lavados con 10 y 15 g/m<sup>2</sup> no consiguieron mejorar los eficacia de la limpieza. Con 15 g/m<sup>2</sup> se obtuvieron unos resultados ligeramente menores que en el ensayo anterior (5 g/m<sup>2</sup>) logrando un flujo de permeado normalizado de 721,23 L/m<sup>2</sup>-día. Aunque esta tendencia vuelve a ser positiva a partir de 15 g/m<sup>2</sup> de reactivo en la

disolución de limpieza, los resultados obtenidos en las concentraciones máximas, (15 y 20 g/m<sup>2</sup>) solo consiguieron una ligera mejora en la efectividad del lavado.



*Figura 4.55. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes concentraciones de ácido cítrico.*

En la tabla 4.28 se hace una comparación del flujo de permeado, descenso de flujo respecto al blanco y factor de rechazo de sales, entre las membranas lavadas con ácido cítrico en condiciones óptimas y extremas, y con los valores cuando la membrana esta sucia y limpia. Se observa como a concentraciones mayores de 5 g/m<sup>2</sup> apenas se lograron mejoras de la productividad. Debido a ello, los flujos de permeado relativo en condiciones de lavado óptimas (5 g/m<sup>2</sup>) y extremas (20 g/m<sup>2</sup>) son muy similares, manteniendo solo una diferencia del 0,85 %.

*Tabla 4.28. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza a diferentes temperaturas.*

Ácido cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	Flujo de permeado (L/m <sup>2</sup> día)	Descenso Flujo (%)	Rechazo de sales (F %)
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	744,43	17,37	98,73
Lavado extremo	752,07	16,52	98,74
Limpia	900,9	0	98,9

En comparación con otros agentes químicos utilizados, la eficacia limpiadora del ácido cítrico fue similar a la del bisulfito sódico, presentando flujos de permeado máximos de 752,07 y 752,84 L/m<sup>2</sup>-día, respectivamente. Sin embargo, el ácido cítrico a diferencia del bisulfito ha demostrado una buena capacidad de limpieza a concentraciones bajas de reactivo (5 g/m<sup>2</sup>).

La acción limpiadora de este ácido se basa en su capacidad para perder protones en sus tres grupos carboxílicos. Por ello, en disolución acuosa se presenta como ión citrato. Los citratos son buenos tampones de pH en soluciones ácidas y forman sales con gran número de iones metálicos.

Estas características hacen que el ácido cítrico suponga otra alternativa a los agentes limpiadores mas utilizados, ya que tiene un efecto notable en la eliminación de óxidos metálicos e incrustaciones de carbonato cálcico. Sin embargo, dada su estructura molecular, puede contribuir a la formación de *biofouling*, si no se efectúa un enjuague eficaz de la membrana tras el proceso de limpieza.

#### **4.5.5.5. Limpieza con Hidróxido de amonio.**

En la tabla 4.29 se representan las cantidades de reactivo utilizado en los ensayos de limpieza con NH<sub>4</sub>OH, expresados en g/m<sup>2</sup> de membrana y porcentaje en peso (W %). Se ajustó el pH de la solución de limpieza en 10 y se mantuvo estable durante el lavado.

---

*Tabla 4.29. Cantidad de hidróxido de amonio utilizado en los ensayos de limpieza.*

---

<b>Hidróxido de amonio</b>	<b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>W (%)</b>
Limpieza 1	2,5	0,05
Limpieza 2	5	0,1
Limpieza 3	10	0,2
Limpieza 4	15	0,3
Limpieza 5	20	0,4

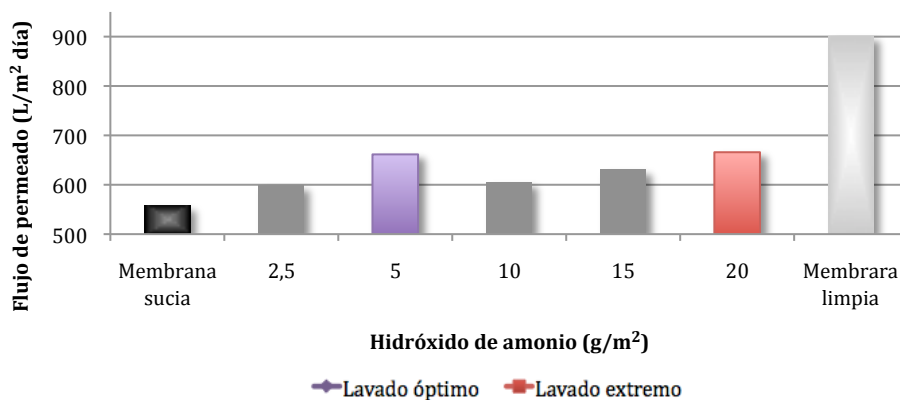
*g/m<sup>2</sup>: Gramos de Ácido cítrico por cada m<sup>2</sup> de membrana. W (%): Porcentaje en peso.*

### Efectividad de la limpieza.

La recuperación del flujo de permeado por la acción limpiadora del hidróxido de amonio ha sido desigual en los diferentes lavados. Aunque todos los ensayos de limpieza muestran una mejora de la producción respecto al flujo de la membrana sucia, los resultados son discretos y no muestran una proporcionalidad clara.

El experimento que utilizó la cantidad mas baja de reactivo ( $2,5 \text{ g/m}^2$ ) solo consiguió una mejora del 4,5 % respecto a la membrana sucia y fue necesario elevar la concentración de hidróxido de amonio hasta los  $5 \text{ g/m}^2$  para lograr una mejora significativa de la producción de permeado (11,52 %). La concentración de  $5 \text{ g/m}^2$  puede considerarse por tanto la óptima utilizada.

Mayores concentraciones de hidróxido de amonio en la solución de limpieza no se tradujeron en mejoras de la permeabilidad de la membrana y mostraron flujos de permeado normalizado que oscilaron entre los  $605 \text{ L/m}^2\text{-día}$  del ensayo con  $10 \text{ g/m}^2$  y los  $665,87 \text{ L/m}^2\text{-día}$  registrados en el ensayo en condiciones extremas ( $20 \text{ g/m}^2$ ).



*Figura 4.56. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes concentraciones de hidróxido de amonio.*

En la tabla 4.30 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos con hidróxido de amonio. Según estos datos, la máxima recuperación de flujo fue del 12,01 %, lo que equivale a un flujo de permeado máximo de  $665,87 \text{ L/m}^2\text{-día}$ , un 26,08 % menos que el registrado en la membrana limpia.

En cuanto al rechazo salino, el lavado consigue recuperar ligeramente la capacidad de retención de sales de la membrana, llegándose a un valor del 99.66 %. Estos resultados son ligeramente inferiores que los obtenidos en los lavados con otros agentes químicos.

---

*Tabla 4.30. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza con hidróxido de amonio.*

---

<b>Hidróxido de amonio</b>	<b>Flujo de permeado (L/m<sup>2</sup> día)</b>	<b>Descenso Flujo (%)</b>	<b>Rechazo de sales (F %)</b>
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	661,5	26,57	98,65
Lavado extremo	665,87	26,08	98,66
Limpia	900,9	0	98,9

El amoníaco acuoso es utilizado industrialmente en diferentes procesos relacionados con la desalación y reutilización de aguas. Se ha usado como corrector del pH en lavados ácidos de membranas y como agente desinfectante en el post-tratamiento.

La idoneidad de este compuesto como agente limpiador de membranas ha sido estudiada en diferentes trabajos (Siavash Madaeni et al., 2001), fundamentándose su acción limpiadora en su gran capacidad desinfectante y en su comportamiento como base débil. Así, el hidróxido de amonio favorece la eliminación de materia orgánica depositada sobre la membrana y tiene una importante función biocida, ayudando también a la remoción de incrustaciones de sulfato cálcico.

Sin embargo, el riesgo de formación de cloraminas (NH<sub>2</sub>Cl) debido a una posible reacción con el cloro, supone una limitación a la utilización del hidróxido de amonio en determinados usos.

#### **4.5.5.6. Efecto de la temperatura.**

Para evaluar la influencia de la temperatura en el proceso de limpieza de las membranas, se realizaron una serie de lavados con agua destilada a diferentes temperaturas, manteniendo constantes el resto de las variables de operación. Para

ello fue necesario introducir una modificación en la célula de flujo que permitió calentar el agua del tanque de alimentación, y controlar la temperatura en torno a un valor determinado. Esta modificación consistió en la instalación de un calentador de agua que se puso en contacto con un intercambiador de calor por donde circulaba la corriente de rechazo. Mediante este sistema se aseguró la temperatura adecuada en todo el circuito durante el tiempo que duraba la limpieza.

*Tabla 4.31. Valores de temperatura utilizados en los ensayos de limpieza.*

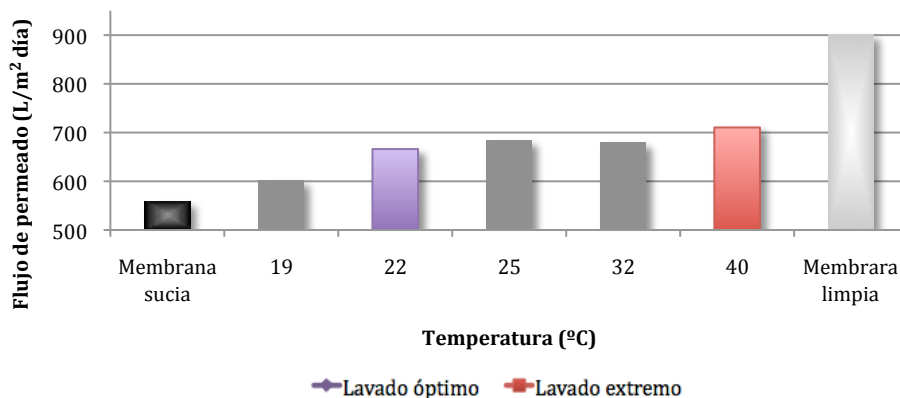
<b>Temperatura</b>	<b>°C</b>
Limpieza 1	19
Limpieza 2	22
Limpieza 3	25
Limpieza 4	32
Limpieza 5	40

#### **Efectividad de la limpieza.**

En la figura 4.57 se representan los flujos de permeado normalizado en los ensayos con diferentes temperaturas de lavado. Se observa que existe una relación de proporcionalidad entre la temperatura a la que se realiza el lavado y la efectividad de éste. La limpieza de la membrana a una menor temperatura (19 °C) muestra una baja recuperación de la membrana ya que la diferencia de flujo con la membrana sucia es de solo un 4,8 %. Sin embargo si subimos la temperatura del ensayo hasta 22 °C se consigue una mejora de los resultados, ya que se obtiene una mejora del flujo del 12,03 % respecto a la membrana sucia.

Utilizando temperaturas de lavado superiores a 22 °C se consiguió aumentar el flujo de permeado normalizado, aunque este incremento no se ha producido de manera proporcional. Los lavados a 25 °C y 32 °C no lograron una mejora significativa y solo en el ensayo a 40 °C vuelve a incrementarse la producción hasta un valor de 710,48 L/m<sup>2</sup>-día.





*Figura 4.57. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes temperaturas.*

Como se indica en la tabla 4.32, en las condiciones de lavado mas extremas, donde se utilizó una temperatura de 40 °C, se registró un descenso del flujo de permeado del 21,13 % con respecto a la membrana limpia, acompañado de una ligera mejora en el porcentaje de recuperación de sales. Estos resultados, aunque modestos, muestran una tendencia positiva entre el aumento de temperatura de los lavados y la eficacia del proceso de limpieza.

*Tabla 4.32. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza a diferentes temperaturas.*

Temperatura	Flujo de permeado (L/m² día)	Descenso Flujo (%)	Rechazo de sales (F %)
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	666,13	26,06	98,66
Lavado extremo	710,48	21,13	98,70
Limpia	900,9	0	98,9

El efecto de la temperatura como agente de limpieza, se debe fundamentalmente a su influencia sobre los límites de solubilidad de las sales precipitadas sobre la membrana.

Una mayor temperatura de lavado se traduce en un aumento en los límites de solubilidad de las sales, favoreciendo así la disolución de las incrustaciones. Este efecto es importante en la eliminación de carbonatos, sobre todo cuando se han producido incrustaciones severas.

Sin embargo, la resistencia de la membrana no permite la realización de lavados a temperaturas excesivamente elevadas y es necesario atender a las recomendaciones del fabricante para evitar posibles daños sobre las mismas. En nuestro caso, este límite superior es de 45 °C.

#### 4.5.5.7. Efecto del pH.

Para evaluar la influencia del pH en el lavado de las membranas, se realizó una batería de ensayos utilizando soluciones de limpieza con diferentes valores de pH. Como se indica en la tabla 4.33, estas pruebas oscilaron entre soluciones ácidas, de pH 2 y 4, hasta valores muy básicos, con pH 10 y 12. Para la preparación de las disoluciones ácidas se utilizó ácido clorhídrico, mientras en las básicas el agente utilizado fue el hidróxido de sodio. Una vez iniciado el ensayo de limpieza, se controló en todo momento el pH de la disolución, asegurándose mediante la adición de ácido o base, un valor estable de pH durante la totalidad del experimento.

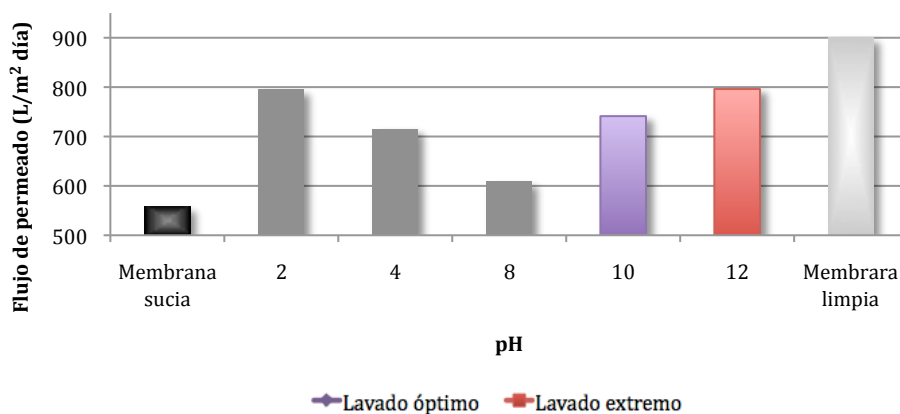
Tabla 4.33. Valores de pH utilizados en los ensayos de limpieza.

pH	
Limpieza 1	2
Limpieza 2	4
Limpieza 3	8
Limpieza 4	10
Limpieza 5	12

#### Efectividad de la limpieza.

Como puede observarse en la figura 4.58, se produce una importante mejora en la eficacia del lavado, conforme se utilizan valores de pH mas alejados de la neutralidad. El uso de soluciones limpiadoras con valores de pH intermedios (pH 4 y

pH 10), mostraron una recuperación de la membrana importante en comparación con la limpieza a pH 8. El lavado a pH 4 produce un incremento de la permeabilidad de la membrana de un 17,5 % con respecto al lavado a pH 8, mientras que a pH 10, esta subida fue del 20,4 %.



*Figura 4.58. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza con diferentes valores de pH.*

Los lavados con valores de pH extremos, a pH 2 y pH 12, dieron los mejores resultados en la recuperación del flujo de permeado normalizado, ya que se produjeron una mejora respecto a la membrana sucia del 42,7 y 42,8 %, respectivamente.

**Tabla 4.34. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos con diferentes valores de pH.**

pH	Flujo de permeado (L/m² día)	Descenso Flujo (%)	Rechazo de sales (F %)
Sucia	557,7	38,09	97,96
Lavado óptimo	741,23	20,59	98,73
Lavado extremo	796,12	17,72	98,79
Limpia	900,9	0	98,9

Si comparamos los resultados de los lavados ácidos y los básicos, puede observarse que en condiciones alcalinas se obtuvieron rendimientos ligeramente superiores. La membrana lavada a pH 4 mantuvo un flujo de permeado de 715,4 L/m²·día, mientras

que a pH 10 se llegó hasta los 741,4 L/m<sup>2</sup>-día. Igualmente ocurrió en el caso de los experimentos con valores de pH extremos, ya que la máxima recuperación de la membrana se dio a pH 12, con un flujo de permeado normalizado de 796,12 L/m<sup>2</sup>-día, lo que supone un 17,72 % menos que el registrado en el blanco. Con estos datos, puede decirse que el lavado óptimo fue el realizado a pH 10, mientras que el extremo fue el de pH 12.

En cuanto al rechazo de sales, puede decirse que los lavados a diferente pH se tradujeron en una ligera mejora en la selectividad de la membrana. Esta mejoría aumenta conforme utilizamos valores de pH mas alejados de la neutralidad, independientemente de que el lavado sea ácido o básico.

Dependiendo del pH utilizado en el lavado, se consigue la eliminación de un determinado tipo de *fouling*. Mientras la limpieza ácida contribuye a la reducción de las incrustaciones inorgánicas, facilitando la disolución de carbonatos y sulfatos, el lavado alcalino se usa principalmente para eliminar suciedad de tipo orgánico, incluyendo la materia biológica. Además, el lavado en condiciones básicas es eficaz en la remoción de sílice, atacando al *fouling* coloidal.

La eficacia de los ensayos de limpieza, en las condiciones de pH más extremas, se explica por el tipo de ensuciamiento existente. Según las condiciones de pH aplicadas durante los lavados, se atacó a un determinado tipo de depósito. Hay que recordar que la membrana sucia había sufrido previamente un proceso de ensuciamiento severo en el que actuaron tanto sales minerales (carbonato y sulfato de calcio), como material biológico y sílice coloidal. Estos resultados indican que la aplicación de una secuencia de lavados con alternancia de condiciones ácidas y básicas, podría mejorar la efectividad global de la limpieza, ya que se lograría atacar a todas las formas de *fouling* presentes sobre la membrana.

El lavado con valores de pH extremo presenta una importante limitación, ya que en estas condiciones, las soluciones de limpieza son muy agresivas y pueden afectar a la integridad de la membrana. En nuestro caso, el fabricante recomienda un rango de pH de entre 3 y 10. Sin embargo, los resultados obtenidos, utilizando soluciones de limpieza cuyo pH sobrepasaban ligeramente el pH recomendado (pH 2 y 12), dieron buenos resultados y no se detectaron efectos negativos sobre el flujo de permeado obtenido, ni sobre la capacidad de retención de sales, en las condiciones de operación del sistema.

#### **4.5.5.8. Limpieza secuencial.**

En los ensayos de limpieza anteriores se obtuvieron las concentraciones óptimas y extremas de los reactivos utilizados, cuando éstos ejercen su acción limpiadora de manera aislada.

Con el fin de optimizar el proceso de lavado se diseñaron una serie de experimentos utilizando combinaciones de los reactivos probados con anterioridad, empleando concentraciones óptimas y extremas de reactivos. Con ello se pretende obtener una combinación que permita una limpieza máxima, utilizando un mínimo consumo de reactivos. Para lograr la máxima efectividad de cada uno de los agentes limpiadores se seleccionó un valor de pH adecuado.

Dada la importancia del pH en la efectividad de algunos de los agentes limpiadores, se utilizaron tanto mezclas de reactivos en medio ácido (a pH 2 en condiciones extremas y 4 en condiciones óptimas) como en medio básico (a pH 10 y 12, según actúen condiciones óptimas o extremas).

La distribución de los diferentes reactivos en estas mezclas se hizo atendiendo a su naturaleza ácida o alcalina, de manera que las mezclas ácidas contenían EDTA, bisulfito sódico, LAS y ácido cítrico, mientras que en las alcalinas se combinaron el EDTA, bisulfito sódico, LAS e hidróxido de amonio. Las concentraciones de los diferentes reactivos utilizados en cada disolución se presentan en la tabla 4.35. En las mezclas con pH extremo (2 y 12), se necesitó de un ácido fuerte (HCl) o de una base fuerte (NaOH) para alcanzar los niveles de pH requeridos.

---

*Tabla 4.35. Concentraciones de los reactivos utilizados en los ensayos de limpieza con mezclas.*

---

<b>Concentración (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>EDTA</b>	<b>Bisulfito sódico</b>	<b>LAS</b>	<b>Ácido cítrico</b>	<b>Hidróxido de amonio</b>	<b>pH</b>
Ácida óptima	5	15	5	5	-	4
Ácida extrema	20	20	5	25	-	2
Básica óptima	5	15	5	-	5	10
Básica extrema	20	20	5	-	20	12

Además, para asegurar que la limpieza actúe sobre depósitos de distinta naturaleza, bien sea orgánica, mineral o coloidal, se realizó un procedimiento de lavado mixto. Éste consistió en alternar lavados ácidos y básicos en las diferentes combinaciones indicadas en la tabla 4.36. Con ello, se asegura que cada agente limpiador actúe en el pH más adecuado, evaluando además si el orden de los limpiadores, primero básico y después ácido o viceversa, influyen en la efectividad del lavado.

*Tabla 4.36. Mezclas de reactivos y orden de lavado en ensayos de limpieza secuencial.*

Lavado mixto	Condiciones	Primero	Segundo
Limpieza 1	Óptimas	Básica	Ácida
Limpieza 2	Extremas	Básica	Ácida
Limpieza 3	Óptimas	Ácida	Básica
Limpieza 4	Extremas	Ácida	Básica

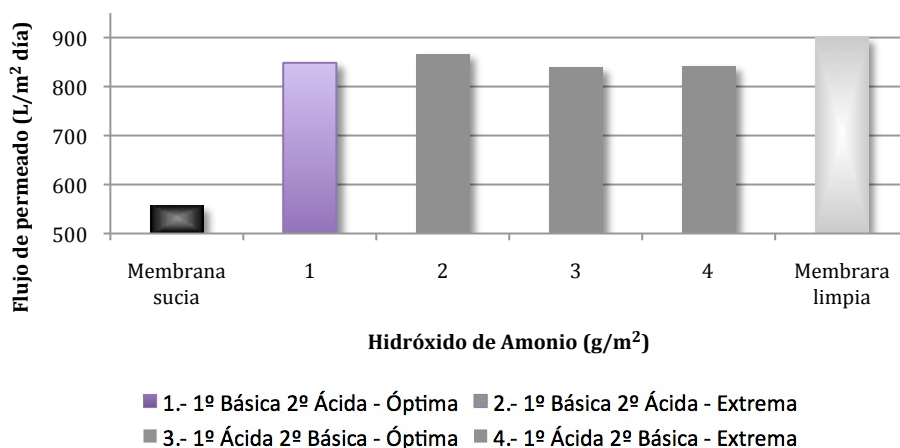
En resumen, el procedimiento de limpieza secuencial consistió en la aplicación de un lavado doble, en el que se alternaron durante un tiempo de 30 minutos cada una las mezclas ácida y básica (o viceversa), en las diferentes condiciones de operación indicadas en la tabla anterior. Durante el proceso de lavado se controló el pH de la solución, asegurando su estabilidad entorno al valor adecuado. En todos los ensayos se mantuvo una temperatura de  $22 \pm 0.5$  °C.

Finalmente, tras la realización de los ensayos de limpieza secuencial se procedió a realizar una inspección al microscopio electrónico de barrido de la membrana lavada en condiciones óptimas de reactivos e iniciando la limpieza en medio básico (limpieza 1). La selección de esta membrana obedece a que obtuvo los mejores resultados de limpieza. Esta observación permitió efectuar una comparación de los depósitos existentes, antes y después del lavado.

#### A) Efectividad de la limpieza.

La realización de los lavados secuenciales dieron resultados muy positivos en lo que a recuperación de la membrana se refiere (Figura 4.59), consiguiendo en todos los ensayos flujos de permeado normalizados por encima de los 840 L/m<sup>2</sup>-día, lo que equivale a una mejora siempre superior al 31 % con respecto al flujo de la membrana sucia. La efectividad del lavado secuencial es, por tanto, superior al realizado con un solo agente limpiador, ya que en todas las combinaciones

ensayadas, se registró una producción de permeado y un rechazo salino mas elevados. Este hecho indica que el uso conjunto de diferentes reactivos y la alternancia de un medio ácido y básico, producen un efecto sinérgico que intensifica su acción limpiadora.



*Figura 4.59. Variación del flujo de permeado en ensayos de limpieza secuencial.*

Una posible explicación a este fenómeno puede explicarse por la influencia que el EDTA y el pH tienen en la acción limpiadora del LAS. La solubilidad del LAS aumenta en condiciones de pH básicos, por lo que en estas condiciones favorece la acción limpiadora del LAS. Además, la presencia del EDTA como agente quelatante en la solución de lavado, impide que un gran número de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , provenientes de las incrustaciones depositadas sobre la membrana, reaccionen con el detergente para formar sales de calcio. Sin embargo, estas interacciones solo representan una parte de las reacciones químicas que vinculan la acción de los diferentes agentes limpiadores, y serían necesarios más experimentos para realizar una descripción detallada de tales procesos.

Por lo que respecta al orden de lavado (1º básico y después ácido o viceversa), se ha descrito su importancia en la efectividad de la limpieza (Filmtec, 2005). De forma genérica se aconseja la realización de un lavado básico previo para desprender la capa de *biofouling*, y realizar en segundo lugar el lavado ácido que asegura la eliminación de incrustaciones y sílice coloidal. Sin embargo, en ocasiones puede ser recomendable invertir este orden, iniciando el proceso de limpieza con la solución ácida. Esta secuencia se ha descrito para la limpieza de determinados tipos de

ensuciamiento, como la eliminación de *fouling* orgánico producido por una sobrealimentación de coagulante en plantas industriales (Filmtec, 2005). Es necesario considerar también que la elección de un orden incorrecto puede perjudicar el efecto global de la limpieza debido a la precipitación adicional de sales minerales.

En nuestro caso puede observarse que ambos tipos de secuencia de lavado son muy efectivas, aunque aquellos lavados que se iniciaron en medio básico han demostrado una ligera ventaja, con respecto a los que comenzaron con la solución ácida. Si comparamos los ensayos en condiciones óptimas, el inicio en medio básico se tradujo en un incremento en el flujo de permeado del 0,62 %, mientras que en los lavados con concentraciones extremas, la diferencia ascendió al 0,93 % del total producido. Esto supone una mejora de 8,9 y 23,6 L/m<sup>2</sup>·día respectivamente.

Comparando la efectividad de la limpieza en condiciones óptimas y extremas, puede observarse que los lavados con concentraciones extremas de reactivos lograron los mejores resultados. El máximo flujo de permeado conseguido en una membrana lavada se produjo en la limpieza número 2, donde se utilizaron condiciones extremas de reactivos, iniciándose el proceso en medio básico. El flujo producido fue de 866,46 L/m<sup>2</sup>·día, solo un 3,82 % menos que el registrado en el blanco. Los niveles de limpieza conseguidos en estos lavados se acercan a los máximos posibles, ya que durante el ensuciamiento y posterior limpieza se produce siempre una pequeña pérdida irreversible en la permeabilidad de la membrana.

Por su parte, como puede observarse en la tabla 4.37, los lavados en condiciones óptimas registraron unos resultados muy cercanos a los extremos, de manera que esta diferencia fue del 2 % entre las limpiezas iniciadas en medio básico, y de tan solo el 0,27 % entre las que comenzaron con el lavado ácido. Es destacable que en la limpieza 1 se obtuvo un flujo de permeado de 848,4 L/m<sup>2</sup>·día, lo que supone una diferencia de solo un 5,83 % con los resultados de la membrana nueva.

En cuanto al rechazo salino, aunque este parámetro no sufrió un retroceso importante como resultado del ensuciamiento de la membrana. La totalidad de los lavados secuenciales consiguieron recuperar prácticamente los niveles de rechazo salino de la membrana original.

Por todo lo expuesto anteriormente, el lavado mas adecuado fue el que utilizaba concentraciones óptimas de reactivos y se inició en medio básico.



*Tabla 4.37. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza secuencial.*

<b>Limpieza secuencial</b>	<b>Flujo de permeado (L/m<sup>2</sup> día)</b>	<b>Descenso Flujo (%)</b>	<b>Rechazo de sales (F %)</b>
Sucia	557,70	38,09	97,96
1	848,40	5,83	98,84
2	866,46	3,82	98,86
3	840,46	6,71	98,83
4	842,85	6,44	98,83
Limpia	900,90	0	98,90

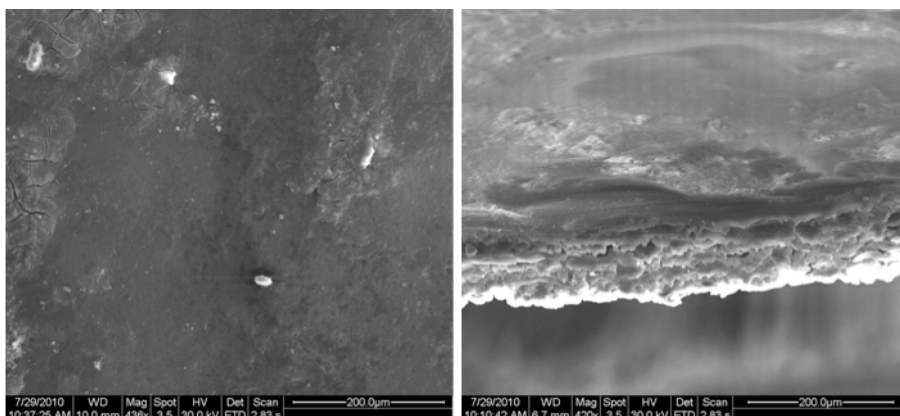
1.- 1º Básica 2º Ácida - Óptima      2.- 1º Básica 2º Ácida - Extrema  
3.- 1º Ácida 2º Básica - Óptima      4.- 1º Ácida 2º Básica - Extrema

Por último, las membranas han demostrado una buena compatibilidad química con los agentes limpiadores utilizados en la limpieza secuencial. Puede afirmarse que este tipo de membranas tiene una gran resistencia a su degradación por los componentes de la solución de lavado, de manera que ni siquiera en condiciones muy agresivas se ha detectado una degradación o deterioro de la membrana de su capacidad de retención de sales.

## **B) Inspección microscópica de la membrana lavada.**

Las micrográficas realizadas a la membrana procedente del la limpieza 1 (condiciones óptimas de reactivos y lavado básico inicial), permiten confirmar una importante reducción de la capa de *fouling*, como resultado del lavado.

Si se compara la micrografía superficial reflejada en la figura 4.60, con la de la membrana sucia (Figura 4.50), puede constatarse la eliminación de gran parte del deposito acumulado. En la membrana lavada solo se observa la presencia de agregados en zonas muy puntuales y algunos acúmulos compuestos por sílice coloidal. Sin embargo, la mayor parte del *biofouling* y de las incrustaciones minerales han sido removidas durante la limpieza.

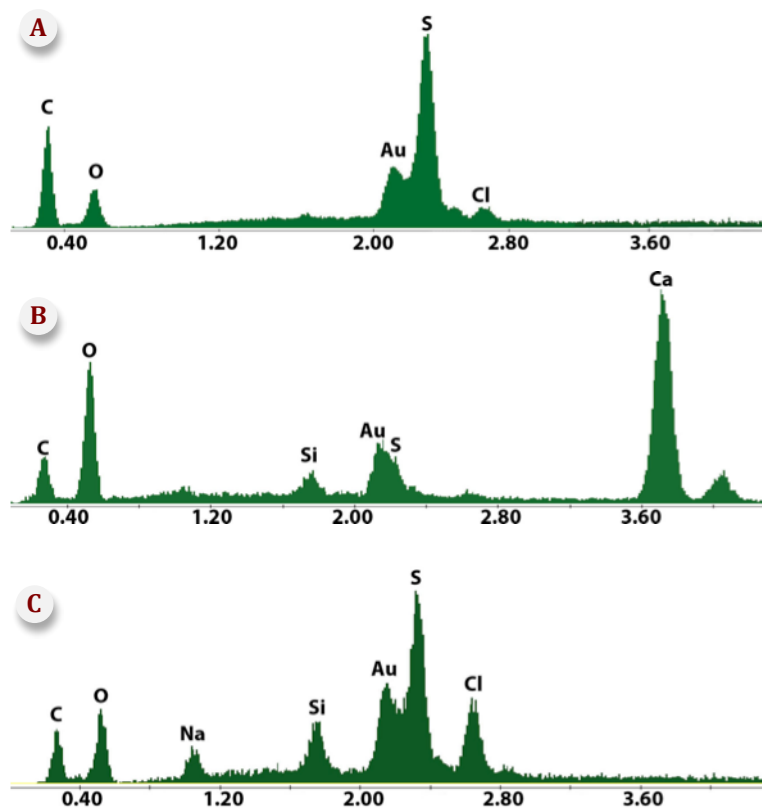
*Micrografía superficial (436x)**Micrografía superficial transversal (420x)**Figura 4.60. Micrografías de la membrana lavada.*

La figura 4.60 también muestra una micrografía de corte transversal de la membrana lavada. Utilizando esta imagen se trató de cuantificar el espesor del *fouling* resistente al lavado. Esta estimación solo pudo realizarse en algunas zonas, ya que en gran parte de la superficie se había desprendido prácticamente toda la capa de suciedad. En aquellas áreas donde aún existían depósitos, estos presentaban espesores inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . Si comparamos estos datos con los obtenidos en la membrana sucia, donde existía una capa gruesa y homogénea de suciedad de entre 15 y 18  $\mu\text{m}$ , podemos confirmar una eliminación muy significativa de los depósitos tras el lavado.

Mediante análisis de energía dispersiva (EDS) se analizó la composición atómica de la capa más superficial de la membrana, realizándose una comparativa entre los análisis EDS de las membranas limpia, sucia y lavada (Figura 4.61).

En primer lugar podría destacarse la ausencia de calcio en la membrana lavada, lo que confirma una alta eliminación de las sales de calcio y especialmente los depósitos de carbonato cálcico y sulfato cálcico. La eliminación de estos compuestos también está apoyada por la variación de la relación C/O entre la membrana sucia y la lavada. Así pues, en los análisis EDS realizados tras la limpieza, la relación C/O fue del 0,73%, mientras que en la sucia, esta se reducía hasta el 0,4 %. Como ya se ha explicado, la presencia de incrustaciones salinas y/o de sílice coloidal contribuyen a una disminución de la relación C/O, debido a la diferencia en la abundancia relativa

de estos compuestos entre las incrustaciones y la estructura molecular de la poliamida aromática.



---

*Figura 4.61. Microanálisis EDS de la membrana limpia (A), sucia (B) y lavada en la limpieza uno (C).*

---

La estructura de los picos de oro y azufre también confirman la reducida presencia de ensuciamiento en la membrana lavada, pudiéndose observar la similitud en la configuración de estos elementos entre los EDS de las muestras limpia y lavada. Aquí, la gran abundancia relativa de azufre se debe a la señal dada por la propia estructura de la membrana (polisulfona), mientras que el oro proviene del metalizado de las muestras.

La acumulación de una gruesa capa de *fouling* en la membrana sucia, provoca el apantallamiento de estos picos, debido a la gran abundancia relativa de otros

elementos característicos de los agentes causantes del ensuciamiento, como son el O, Si, Na, Cl y sobre todo el Ca.

Puede afirmarse que los únicos indicios de suciedad en la membrana lavada, según los resultados del análisis EDS, corresponden a la presencia de sodio, cloro y sílice.

Tanto el sodio como el cloro proceden fundamentalmente de precipitados de cloruro sódico. Sin embargo es muy improbable que esta sal se haya depositado sobre la membrana durante el ensayo de ensuciamiento, dado su elevado límite de solubilidad (359 g/L). Es posible que su origen provenga del secado de la membrana, previamente a su introducción en el microscópico electrónico. La presencia de sodio y cloro es por tanto irrelevante.

Solamente el sílice detectado en el análisis EDS indica la presencia de ensuciamiento resistente al proceso de limpieza, aunque la importancia de este pico en el gráfico de la figura 4.61 se debe a la escasa abundancia relativa de otros compuestos, debido a la reducida suciedad presente sobre la membrana y confirmada mediante la observación al microscopio electrónico.

#### **4.5.6. Limpieza de la membrana procedente del ensayo con microalgas.**

---

Una vez concluidos los ensayos de limpieza secuencial y obtenida la mezcla óptima de reactivos para el lavado de membranas que habían sufrido un ensuciamiento complejo, (originado por sales, coloides y microalgas), se aplicaron estas combinaciones de reactivos al lavado de membranas procedentes de ensayos con microalgas y que mostraban un ensuciamiento exclusivamente biológico.

Las membranas utilizadas en este apartado procedían de los experimentos de ensuciamiento con microalgas, que se muestran en el capítulo 4.3 de este trabajo. Aquí se mostraba como las membranas habían acumulado una densa capa de biofouling que ocupaba la práctica totalidad de la superficie disponible (Figura 4.37).

Los lavados se llevaron a cabo en la célula de flujo, utilizando fragmentos de la membrana sucia. Una vez situados los trozos de membrana en el interior de la célula, se hacía pasar la solución de lavado en circuito cerrado durante un tiempo de 30 minutos. En el transcurso de esta etapa, los agentes químicos presentes en la disolución limpiadora ejercían su acción sobre la capa de material depositado en la

membrana. Las condiciones de operación utilizadas fueron similares a los lavados anteriores.

Una vez completado el lavado, se enjuagó el sistema con agua destilada para eliminar cualquier resto de la solución limpiadora y a continuación se procedió a caracterizar la membrana lavada. La caracterización, que consistía básicamente en una prueba de flujo y rechazo salino tras el proceso de limpieza, permite hacer una estimación cuantitativa de la efectividad del lavado.

Adaptando la metodología utilizada para la limpieza en apartados anteriores, se utilizaron un total de 3 mezclas diferentes para evaluar su efectividad sobre una membrana afectada por *fouling* de naturaleza exclusivamente biológica.

Todas las soluciones de limpieza se aplicaron en medio básico, ya que esta ampliamente descrita la idoneidad de utilizar pHs elevados para la eliminación del ensuciamiento biológico (Aumatell et al., 2010). Por ello, de todos los agentes limpiadores probados en los apartados anteriores, se escogieron los químicos que pueden funcionar correctamente en medio básico. Estos son el EDTA, el bisulfito sódico, el LAS y el hidróxido de amonio.

El pH es un parámetro relevante en la eliminación del ensuciamiento biológico, de manera que cuanto más básica sea la solución limpiadora, mejores resultados obtendremos en el proceso (Filmtec, 2005). Sin embargo, existe una importante limitación al uso de valores de pH extremadamente altos durante la limpieza, ya que la membrana puede verse afectada por estas condiciones de operación, y sufrir degradaciones y roturas en su estructura.

El fabricante de las membranas establece un rango de pH de trabajo que va de 3-10. Atendiendo a estas limitaciones se estableció un pH de operación óptimo de 10, mientras que en el ensayo en condiciones extremas de reactivos se optó por superar el límite (pH 12), y evaluar posteriormente tanto el rendimiento de la limpieza, como las posibles afecciones que estas condiciones de operación puedan causar en la membrana. Además, determinados fabricantes de membranas recomiendan la utilización de soluciones de limpieza a pH 12, para tratar ensuciamiento de tipo orgánico (Filmtec, 2005). Estas evidencias, así como los resultados obtenidos en las limpiezas de apartados anteriores, aconsejaban probar también el efecto de la mezcla limpiadora con concentraciones óptimas de reactivos, pero utilizando pH 12, lo que se hizo en la limpieza número dos.

En las limpiezas dos y tres se requirió la utilización de una base fuerte para alcanzar los niveles de pH requeridos (pH 12). Por lo que se añadió la cantidad necesaria de hidróxido de sodio. Durante los ensayos de limpieza se controló en todo momento el pH de la disolución, asegurando su mantenimiento en los valores establecidos (pH 10 o pH 12).

La tabla 4.38 muestra las concentraciones de los agentes limpiadores utilizados en los diferentes lavados, expresados en gramos de reactivo por metro cuadrado de membrana ( $\text{g/m}^2$ ). El uso de estas unidades permite extrapolar los resultados obtenidos a instalaciones de ósmosis inversa que utilizan membranas de diferentes dimensiones.

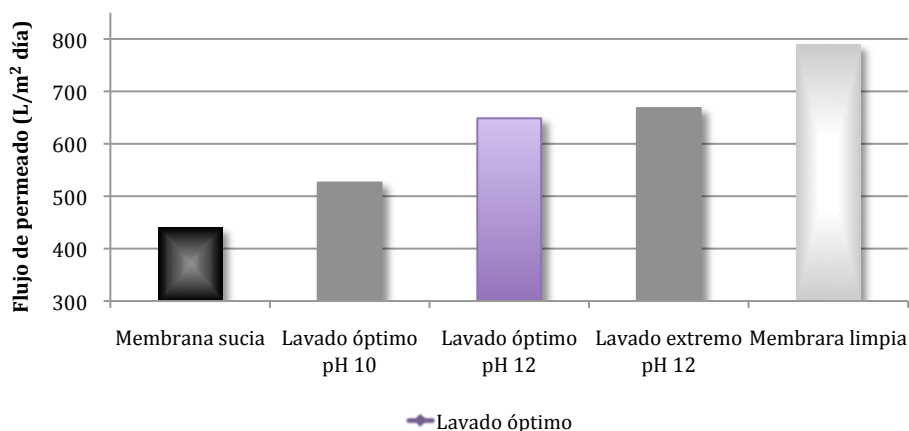
*Tabla 4.38. Concentraciones de los reactivos utilizados en los ensayos de limpieza con mezclas.*

	Condiciones ( $\text{g/m}^2$ )	EDTA	Bisulfito sódico	LAS	Hidróxido de amonio	pH
Limpieza 1	Óptima 1	5	15	5	5	10
Limpieza 2	Óptima 2	5	15	5	5	12
Limpieza 3	Extrema	20	20	5	20	12

#### 4.5.6.1. Efectividad de la limpieza.

En la figura 4.62 se representa el flujo de permeado normalizado obtenido en los lavados y la producción de las membranas limpia y sucia. Puede observarse como en todos los ensayos de limpieza se registra una mejora de la permeabilidad de la membrana, en comparación con la producción registrada en la membrana sucia. Esta recuperación oscila entre el 10,86 % del ensayo uno y el 28,86 % medido en el lavado tres.

Si se comparan los resultados de las limpiezas uno y dos, donde se utilizaron las mismas concentraciones de reactivos, diferenciándose únicamente en el pH de operación (pH 10 y pH 12 respectivamente), puede observarse una diferencia importante en la producción de permeado entre ambos ensayos (15,53 %) ya que en la limpieza uno se alcanzó un flujo de permeado de  $526,01 \text{ L/m}^2\text{-día}$ , mientras que en la dos se llegó a los  $648,62 \text{ L/m}^2\text{-día}$ .



*Figura 4.62. Variación del flujo de permeado normalizado en ensayos de limpieza utilizando diferentes secuencias de lavado.*

Estos resultados demuestran la importancia del pH en la limpieza de membranas afectadas por ensuciamiento de tipo biológico, donde la capa de *fouling* esta formada casi exclusivamente por células y material orgánico diverso procedente de excreciones o degradaciones de la biopelícula. Dada la importante mejora de la producción de permeado entre los lavados uno y dos, concluiremos que las condiciones óptimas de lavado se producen cuando utilizamos un pH de 12.

El uso de concentraciones extremas de reactivos en el lavado tres, se tradujo en una mejora de la producción de permeado de solo un 2,47 %, con respecto a los resultados en condiciones óptimas y pH 12 (Lavado dos). Por lo tanto, aunque el uso de mayores concentraciones de agentes limpiadores permite una recuperación máxima del flujo de permeado normalizado, llegándose a los 668,13 L/m²-día, esta ligera mejora de la producción de permeado no compensa el gasto de reactivos realizado.

La tabla 4.39 recoge un resumen de los principales parámetros de operación registrados en los diferentes ensayos de limpieza, incluyendo la producción de permeado en todos los ensayos y el factor de rechazo de sales. Analizando estos últimos valores en las membranas limpia y sucia, se comprueba que el proceso de ensuciamiento por microalgas no se tradujo en una pérdida importante de este parámetro, siendo la diferencia entre las membranas limpia y sucia del 0,46 %.

Tabla 4.39. Comparación del flujo de permeado normalizado, descenso del flujo de permeado y rechazo de sales en ensayos de limpieza secuencial.

Limpieza	Flujo de permeado (L/m <sup>2</sup> día)	Descenso Flujo (%)	Rechazo de sales (F %)
Sucia	440,24	44,25	98,31
1	526,01	33,39	98,61
2	648,62	17,86	98,69
3	668,13	15,39	98,70
Limpia	789,68	0	98,77

1.- Lavado óptimo a pH 10

2.- Lavado óptimo a pH 12

3.- Lavado extremo a pH 12

Esto indica que la formación de la capa de *biofouling* apenas produjo alteraciones o degradaciones de la membrana. La pequeña reducción de la selectividad detectada, se debe mas bien a la generación de un efecto barrera, ocasionado por la formación de una densa capa de suciedad que produce una notable resistencia hidráulica al paso de agua. Así pues, la limitación del paso de disolvente, se traducirá automáticamente en un pequeño aumento de la conductividad del permeado.

La aplicación de los lavados permite recuperar una parte importante de la permeabilidad original de la membrana.

Los valores de rechazo salino registrados en los lavados a pH 12 fueron ligeramente superiores a el registrado en el ensayo uno, donde se utilizó una mezcla de reactivos en concentraciones óptimas y un pH de 10.

Por lo tanto, aunque sea recomendable seguir las indicaciones del fabricante, en cuanto al rango de pH de trabajo durante el funcionamiento de la planta, la utilización de valores superiores en los lavados (pH 12) no han ocasionado problemas detectables, ni daños en la membrana. Hay que tener en cuenta que el lavado de las membranas es un proceso que se realiza de manera ocasional y que ocupa un corto periodo de tiempo.

Respecto al flujo de permeado, los lavados lograron remover buena parte de la suciedad depositada, aunque en ninguno de los ensayos se consiguió recuperar totalmente la permeabilidad de la membrana. Hay que tener en cuenta que la composición del *biofouling* estudiado en el presente apartado, estaba compuesto casi exclusivamente por microalgas. Esta composición dista bastante de las biopelículas



encontradas de forma común en la plantas desaladoras donde coexisten bacterias, hongos, diatomeas, algas y en ocasiones microorganismos mas complejos.

Se registraron los mejores resultados en los ensayos de limpieza a pH 12, ya que el flujo de permeado normalizado descendió aproximadamente un 16 % de media, con respecto al blanco. La escasa diferencia en el rendimiento a concentraciones óptimas y extremas de reactivos (2,47 %) y la inocuidad del tratamiento, recomienda la utilización de altos niveles de pH en la realización de los lavados de membranas afectadas por una contaminación intensa de microalgas.

No obstante, para conseguir una mayor optimización del procedimiento de limpieza aplicado a membranas que han sufrido ensuciamiento por microalgas, sería necesario seguir profundizando en el estudio de diferentes secuencias de lavado que incluyeran los reactivos limpiadores más económicos y eficaces y la condiciones óptimas de operación, para atacar al tipo específico de microorganismo implicado en el ensuciamiento de las membranas.

#### **4.5.7. Conclusiones.**

---

A tenor de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de limpieza, tanto con agentes limpiadores aislados como en los lavados secuenciales, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- El proceso de ensuciamiento severo debido a la acción conjunta de agentes ensuciantes comunes en las aguas marinas (carbonato y sulfato cálcico, sílice coloidal y microalgas), se traduce en una drástica caída del flujo de permeado (38,1 %) y en una pequeña reducción del rechazo salino (0,94 %), con respecto a los resultados de la prueba de caracterización. Al igual que en los procesos de ensuciamiento descritos en apartados anteriores de este trabajo, existe una primera etapa de ensuciamiento rápido, seguido de una posterior estabilización de los niveles de la producción de permeado y del rechazo salino.
- La realización de ensayos de limpieza que utilizan agentes limpiadores aislados permite la estimación de las concentraciones óptimas de reactivos. Además, estas pruebas permiten el diseño posterior de lavados secuenciales

y ayudan a adaptar la composición de la solución de lavado a las características concretas del ensuciamiento producido.

- De forma aislada, los agentes limpiadores más eficaces para eliminar el ensuciamiento depositado sobre la membrana, fueron el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).
- El pH de la solución de lavado es un aspecto relevante en los ensayos de limpieza, ya que pequeñas modificaciones de pH, a igualdad de otros agentes limpiadores, varían sustancialmente la eficacia de los lavados. Condiciones extremas de pH (2 y 12) maximizan la efectividad del proceso, sin que se haya detectado afección alguna sobre las membranas.
- La efectividad de la limpieza secuencial es superior a la realizada con un solo agente limpiador, ya que en todas las combinaciones ensayadas se registró una producción de permeado y un rechazo de sales mas elevados. Estos hechos indican que el uso conjunto de diferentes reactivos y la alternancia de un medio ácido y básico, producen un efecto sinérgico que intensifica la acción limpiadora.
- Los buenos resultados obtenidos en los ensayos secuenciales con concentraciones óptimas, unido a que en estas condiciones de trabajo se produjo un ahorro de reactivos de entre el 54-57 %, permiten afirmar que la metodología de lavado puesta en práctica en el presente apartado, consigue aunar una notable recuperación de la membrana y una eficiencia económica máxima durante el proceso de limpieza.
- La secuencia de lavado más adecuada para la limpieza de una membrana con ensuciamiento severo por sulfato y carbonato de calcio, sílice coloidal y microalgas, ha sido la que utilizaba unas condiciones óptimas de reactivos e inició la limpieza en medio básico (limpieza 1).
- La prueba de mezclas de agentes limpiadores a distintas concentraciones y en condiciones de pH diferentes, permiten la optimización del proceso de limpieza de las membranas ensuciadas con microalgas, reduciendo así los costes de la operación.

- El procedimiento de limpieza aplicado, utilizando las condiciones óptimas de reactivos y pH 12, permite la recuperación de la mayor parte de la permeabilidad de la membrana, teniendo en cuenta que las limpiezas se llevaron a cabo entre una y dos semanas después de su ensuciamiento.
- El pH es un parámetro relevante en la limpieza de membranas sucias por microalgas, ya que el tratamiento en condiciones ligeramente más básicas (de pH 10 a pH 12) mejoró sustancialmente el resultado de la limpieza, dadas las mismas concentraciones de reactivos limpiadores. Aunque la limpieza a pH 12 supera levemente los niveles marcados por el fabricante de las membranas (pH 10), el lavado no causó afección alguna sobre éstas.

## 5. Conclusiones



## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES**

Como ya se ha puesto de manifiesto en los antecedentes bibliográficos, la obtención de recursos hídricos adicionales mediante la desalación por ósmosis inversa de aguas salobres y de mar es, hoy en día, una herramienta de suma importancia en el ámbito de la gestión hidrológica. La creciente demanda de agua de la sociedad actual y los nuevos retos que origina el cambio climático, justifican que, tanto a nivel nacional como internacional, se este produciendo un notable incremento de la capacidad de desalación por ósmosis inversa.

En la presente tesis doctoral se ha profundizado en el conocimiento de aspectos relevantes del funcionamiento de las plantas desaladoras mediante ósmosis inversa, como son el ensuciamiento y la limpieza de las membranas, con el fin de aportar nuevas estrategias que permitan minimizar el problema del ensuciamiento y optimizar la limpieza de las membranas, consiguiendo en ultimo término una mayor eficiencia de la instalación.

De la discusión de los resultados expuestos a lo largo de la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- La presencia en la corriente de alimentación al sistema de membranas de sales disueltas muy comunes en las aguas salobres y marinas, como son el sulfato y el carbonato cálcico, provocan la formación de incrustaciones de yeso y calcita respectivamente, sobre la superficie de la membrana. Estas precipitaciones se dan incluso cuando las sales en cuestión se encuentran por debajo de sus límites de solubilidad en el agua de alimentación, dadas las condiciones hidrodinámicas particulares que se producen en la interfase

membrana-fluido. Estos precipitados se traducen en una rápida disminución de la producción de permeado.

- La sílice coloidal es un potente agente ensuciante de las membranas de ósmosis inversa. Su capacidad de ensuciamiento ha sido superior a otros componentes de las aguas marinas y salobres, como pueden ser los sulfatos y carbonatos de calcio o las microalgas, en las condiciones de operación de los ensayos realizados en este trabajo. La acumulación de material coloidal origina una gruesa capa de *fouling* que ocasiona una drástica disminución del flujo de permeado y además reduce el rechazo de sales de la membrana.
- Cuando en la corriente de alimentación existe una gran abundancia de microalgas (*bloom*), éstas superan los pretratamiento basados en sistemas de filtración y terminan originando un rápido ensuciamiento de las membranas, lo que conlleva una importante disminución de la capacidad de producción de agua desalada, aunque apenas afecta a la calidad de la misma.
- El conocimiento del régimen de flujo en las inmediaciones de la membrana, estimado a través del número de Reynolds, permite examinar la influencia de diferentes parámetros de operación como son: la configuración de la membrana (plana o espiral), la malla espaciadora o la velocidad de la alimentación, en las condiciones hidrodinámicas del sistema y por tanto, en los procesos de ensuciamiento de las membranas.
- La velocidad de la alimentación es un parámetro influyente en el régimen de flujo imperante en las inmediaciones de la membrana, de manera que a una mayor velocidad, se incremente el número de Reynolds y se minimiza el ensuciamiento.
- El ensuciamiento por incrustaciones salinas se produce mediante dos mecanismos diferentes de cristalización de sales: La cristalización en la superficie de la membrana, que se potencia cuando la velocidad tangencial es baja, y la cristalización en el seno del fluido, que tiene una mayor importancia relativa cuando existe una alta velocidad tangencial.

- Para optimizar el lavado de las membranas es recomendable la realización de varios ensayos de limpieza con diferentes agentes limpiadores, utilizados de forma aislada, con el fin de ajustar las concentraciones de los reactivos a las características concretas del *fouling*. Las concentraciones óptimas encontradas para los diferentes reactivos utilizados, y en las condiciones de operación del sistema, fueron las siguientes. EDTA: 5 g/m<sup>2</sup>, bisulfito sódico: 15 g/m<sup>2</sup>, LAS: 5 g/m<sup>2</sup>, ácido cítrico: 5 g/m<sup>2</sup>, hidróxido de amonio: 5 g/m<sup>2</sup>. El conocimiento de estas concentraciones óptimas permite el diseño posterior de limpiezas secuenciales en las que se utiliza una mezcla de varios agentes limpiadores en concentraciones y condiciones de funcionamiento óptimas, desde el punto de vista técnico y económico.
- La aplicación de una limpieza secuencial consistente en la aplicación de un lavado doble, en el que se alternan mezclas limpiadoras previamente optimizadas en medios ácido y básico (o viceversa), permite la recuperación casi total de membranas afectadas por un ensuciamiento severo, causado por sales minerales, coloides y microorganismos. En las condiciones de operación del sistema, la limpieza mas eficiente fue la que utilizaba concentraciones óptimas de reactivos, iniciando el lavado en medio básico.
- En la limpieza de membrana afectadas por un ensuciamiento severo por microalgas, el uso de soluciones de limpieza basadas en la mezcla de diferentes agentes limpiadores (EDTA, bisulfito sódico, LAS e hidróxido de amonio) en concentraciones óptimas de reactivos y a pH elevado (12) permite la recuperación de la mayor parte de la permeabilidad original de la membrana, minimizando el consumo de reactivos químicos.

## **Referencias bibliográficas**





## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMJAD, Z. 1985. Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems. *Desalination*, 54, 263-276.
- AMJAD, Z. & JEFF, P. 1995. Proceedings of the southeast desalting association conference operating the membrane treatment. Plant: pretreatment. *Longboat Key, FL: SEDA*.
- ARGÜELLO, M. C., MARCHESE, J., PRÁDANOS, P., PALACIO, L. & HERNÁNDEZ, A. 2003. Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membrane used for whey protein fractionation. *Journal of Membrane Science*, 216, 121-134.
- AUMATELL, J., ADROER, N., VIDAL, D., BERTRAN, E. & RODRIGO, F. 2010. Procedimientos de limpieza de membranas de OI con ensuciamiento por biopelícula, materia orgánica y material de origen coloidal. *Desalación*, 53-58.
- BAKER, J. S. & DUDLEY, L. Y. 1998. Biofouling in membrana systems. A review. *Desalination*, 118, 81-90.
- BELFORT, G. 1989. Fluid mechanics in membrane filtration: Recent developments. *J. Membr. Sci.*, 40, 123-147.
- BLANPAIN-AVET, P., MIGDAL, J. F. & BÉNÉZECH, T. 2004. The effect of multiple fouling and cleaning cycles on tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate: Membrane performance and cleaning efficiency. *Food and bioproducts processing*, 82(C3), 231-243.
- BOFFARDI, B. P. 1997. Scale and deposit control for reverse osmosis systems. *AWWA Membrane Technology Conference Proceedings, New Orleans.*, 681-693.
- BOUROUNI, K., BEN M'BAREK, T. & AL TAEE, A. Design and optimization of desalination reverse osmosis plants driven by renewable energies using genetic algorithms. *Renewable Energy*, 36, 936-950.

- BRAUN, G., HATER, W., KOLK, C. Z., DUPOIRON, C., HARRER, T. & GÖTZ, T. Investigations of silica scaling on reverse osmosis membranes. *Desalination*, 250, 982-984.
- BRUSILOVSKY, M., BORDEN, J. & HASSON, D. 1992. Flux decline due to gypsum precipitation on RO membranes. *Desalination*, 86, 187-222.
- BU-ALI, Q., AL-ASEERI, M. & AL-BASTAKI, N. 2007. An experimental study of performance parameters and ion concentration along a reverse osmosis membrane. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 323-328.
- CABEZAS CALVO-RUBIO, F. 2010. La Directiva Marco de Aguas europea y la legislación de aguas española. *Fundación Instituto Euromediterránea del Agua*.
- CARRASCO, M. 2003. Estudio del comportamiento de las membranas Permetec en una planta piloto experimental de ósmosis inversa para la reutilización de aguas residuales urbanas. *Universidad de Cádiz. Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente.*, 167.
- CHAI, G. Y., GREENBERG, A. R. & KRANTZ, W. B. 2007. Ultrasound, gravimetric, and SEM studies of inorganic fouling in spiral-wound membrane modules. *Desalination*, 208, 277-293.
- CHARACKLIS, W. G. 1981. Microbial fouling: A process analysis. *E. F. C. somerscales, J. G. Knudsen (Eds), fouling of heat exchanger equipment, Hemisphere, Washington D.C.*, 251-291.
- CHESTERS, S. P. 2009. Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling. *Desalination*, 238, 22-29.
- CURIEL, P. B. 2006. La Directiva Marco del Agua: Aspectos jurídicos e institucionales.
- D'SOUZA, N. M. & MAWSON, A. J. 2005. Membrane cleaning in the dairy industry: A Review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 45, 125-134.
- DAUFIN, G., MERIN, U., LABBE, J. P., QUEMERAIS, A. & KERHERVÉ, F. L. 1991. Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration. *Biotechnology and bioengineering.*, 38, 82-89.
- DE ROEVER, E. W. F. & HUISMAN, I. H. 2007. Microscopy as a tool for analysis of membrane failure and fouling. *Desalination*, 207, 35-44.
- DEL VIGO, F. & ANNUNZIATA, U. 2001. Autopsia y limpieza de membranas. *Congreso AEDyR, Alicante*.
- DEL VIGO, F., GALLEGU, S. & SEPULVEDA, J. 2006a. Soluciones al ensuciamiento de membranas en instalaciones de ósmosis inversa. *Agua Latinoamérica.*, 6.

- DEL VIGO, F., GALLEGO, S. & SEPÚLVEDA, J. 2006b. Soluciones al ensuciamiento de membranas en instalaciones de ósmosis inversa. *Agua Latinoamérica*, 6, 16-17.
- DESHMUKH, S. S. & CHILDRESS, A. E. 2001. Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry. *Desalination*, 140, 87-95.
- DRAK, A., GLUCINA, K., BUSCH, M., HASSON, D., LAÎNE, J.-M. & SEMIAT, R. 2000. Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters. *Desalination*, 132, 233-242.
- ELIMELECH, M., CHEN, W. H. & WAYPA, J. J. 1994. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. *Desalination*, 95, 269-286.
- ELIMELECH, M., XIAOHUA, Z., CHILDRESS, A. E. & SEUNGKWAN, H. 1997. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 127, 101-109.
- ERGUÍA, E. 1998. El problema del biofouling en intercambiadores de calor-condensado refrigerados por agua de mar. *Servicio de publicaciones de la Universidad de Cantabria*.
- FARIÑAS, M. 1999. Ósmosis Inversa. Fundamentos, tecnología y aplicaciones. *Series Electrotecnologías, Ed. Mc Graw Hill*, 64.
- FARIÑAS, M. & LÓPEZ, L. Á. 2007. New and innovative sea water intake system for the desalination plant at San Pedro del Pinatar. *Desalination*, 203, 199-217.
- FILMTEC 2005. Reverse Osmosis Membranes. Technical Manual. *Dow Liquid Separations*, 128.
- FLEMMING, H. C. 1993. Mechanistic aspects of RO membrane biofouling and prevention. *Reverse osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Z. Amjad, ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
- FOUNTOUKIDIS, E., MAROULIS, Z. B. & MARINOS-KOURIS, D. 1989. Modeling of Calcium Sulphate Fouling of Reverse Osmosis Membranes. *Desalination*, 72, 293-318.
- FOUNTOUKIDIS, E., MAROULIS, Z. B. & MARINOS-KOURIS, D. 1990. Crystallization of calcium sulfate on reverse osmosis membranes. *Desalination*, 79, 47-63.

- GARE, S. 2002. "RO system: the importance of pre-treatment". [www.filtsep.com](http://www.filtsep.com).
- GASMI, A., BELGAIEB, J. & HAJJI, N. Technico-economic study of an industrial reverse osmosis desalination unit. *Desalination*, 261, 175-180.
- GERALDES, V., SEMIAO, V. & PINHO, M. 2002. The effect of the ladder-type spacers configuration in NF spiral wound modules on the concentration boundary layers disruption. *Desalination*, 146, 187-194.
- GHAFOUR, E. E. A. 2003. Enhancing RO system performance utilizing antiscalants. *Desalination*, 153, 149-153.
- GILRON, J. & HASSON, D. 1987. Calcium sulphate fouling of reverse osmosis membranes: Flux decline mechanism. *Chemical Engineering Science*, 42, 2351-2360.
- GOOSEN, M. F. A., SABLANI, S. S., AL-HINAI, H., S., A.-O., AL-BELUSHI, R. & JACKSON, D. 2004. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review. *Separation Science and Technology*, 39, 2261-2298.
- GUPTA, V. K., HWANG, S.-T., KRANTZ, W. B. & GREENBERG, A. R. 2007. Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous salt solutions using irreversible thermodynamics. *Desalination*, 208, 1-18.
- HAMROUNI, B. & DHAHBI, M. 2001. Thermodynamic description of saline waters -- Prediction of scaling limits in desalination processes. *Desalination*, 137, 275-284.
- HASSANI, M. 2007. Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y bioensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa en la regeneración de las aguas residuales urbanas. *Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente*, 174.
- HOEK, E. M. V., ALLRED, J., KNOELL, T. & JEONG, B.-H. 2008. Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *Journal of Membrane Science*, 314, 33-49.
- HOWARD, W. L. & WILSON, B. A. 1993. Chelating agents. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., 5, 764.
- IBAÑEZ, J. A., VELERDI, R., MARTÍNEZ, D. & J. SHAW, C. 2009. Desalación de aguas: Aspectos tecnológicos, medioambientales, jurídicos y económicos. *Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua*.
- JIMÉNEZ SHAW, C. 2007. Régimen jurídico de la desalación en España. Los problemas ambientales. *Biblioteca Virtual del Instituto de Investigaciones Jurídicas de la UNAM*.

- KHAYET, M. & MENGUAL, J. I. 2004. Effect of salt type on mass transfer in reverse osmosis thin film composite membranes. *Desalination*, 168, 383-390.
- KOO, T., LEE, Y. J. & SHEIKHOESLAMI, R. 2001. Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination*, 139, 43-56.
- KULKARNI, S. S., FUNK, E. W. & LI, N. N. 1992. Ultrafiltrario: Applications and Economics". *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- LEE, S., CHO, J. & ELIMELECH, M. 2004. Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes. *Desalination*, 160, 1-12.
- LEE, S. & ELIMELECH, M. 2007. Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Research*, 41, 1134-1142.
- LEE, S. & LEE, C.-H. 2000. Effect of operating conditions on CaSO<sub>4</sub> scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. *Water Research*, 34, 3854-3866.
- LI, J., KOEN, L. J., HALLBAUER, D. K., LORENZEN, L. & SANDERSON, R. D. 2005. Interpretation of calcium sulfate deposition on reverse osmosis membranes using ultrasonic measurements and a simplified model. *Desalination*, 186, 227-241.
- LOPEZ-RAMIREZ, J. A., OVIEDO, M. D. C. & ALONSO, J. M. Q. 2006. Comparative studies of reverse osmosis membranes for wastewater reclamation. *Desalination*, 191, 137-147.
- LOPEZ-RAMIREZ, J. A., SAHUQUILLO, S., SALES, D. & QUIROGA, J. M. 2003. Pre-treatment optimisation studies for secondary effluent reclamation with reverse osmosis. *Water Res*, 37, 1177-84.
- LOPEZ-RAMIREZ, J. A., SALES MARQUEZ, D. & QUIROGA ALONSO, J. 2002. Comparison studies of feedwater pre-treatment in a reverse osmosis pilot plant. *Desalination*, 144, 347-352.
- LORAS, A. F. 2004. El derecho de aguas en el 25 aniversario de la Constitución Española.
- LUBIÁN, L. M. 1982. *Nannochloropsis gaditana* sp. nov., una nueva Eustigmatophyceae marina. *Lazaroa*, 4, 287-293.
- LUO, M. & WANG, Z. 2001. Complex fouling and cleaning-in-place of a reverse osmosis desalination system. *Desalination*, 141, 15-22.
- MILLERO, F. J. 2006. *Chemical Oceanography*, CRC Press, 2006.

- MMA 2000. Libro Blanco del Agua en España.
- MMA 2006. Política del agua: Balance. Documento para la conferencia de Presidentes.
- MMA 2009. Perfil Ambiental de España 2009.
- MO, H., TAY, K. G. & NG, H. Y. 2008. Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature. *Journal of Membrane Science*, 315, 28-35.
- MSC 2009. Guía de Desalación: aspectos técnicos y sanitarios en la producción de agua de consumo humano.
- MULDER, M. 1991. Basic principles of membrane technology. . *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands*.
- MULDER, M. 1998. Basic principles of membrane technology. Second Edition. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands*.
- NAVARRO C., T. M. & FERNÁNDEZ C., M. A. 2010. Informe sobre el estado de la planificación hidrológica en España. *Instituto Universitario del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Murcia*.
- NICHOLS, P. 1989. Susceptibility of biofilms to toxic compounds. *Structure and function of biofilms*, W.G. Characklis and P.A. Wilderer, eds, John Wiley, New York.
- NING, R. Y. & NETWIG, J. P. 2002. Complete elimination of acid injection in reverse osmosis plants. *Desalination*, 143, 29-34.
- NING, R. Y., TROYER, T. L. & TOMINELLO, R. S. 2005. Chemical control of colloidal fouling of reverse osmosis systems. *Desalination*, 172, 1-6.
- ONG, S., ZHOU, W., SONG, L. & NG, W. J. 2002. Evaluation of Feed Concentration Effects on Salt/Ion Transport through RO/NF Membranes with the Nernst-Planck-Donnan Model. *Environmental Engineering Science*, 19, 429-439.
- ONU 2010. Resolución de la Asamblea General de Naciones Unidas sobre el derecho humano al agua y al saneamiento.
- PALACIOS, E. & MALFEITO, J. 2000. Membranas en el tratamiento del agua. Su geometría y aplicaciones. *PRIDESA. I Congreso Nacional. La desalación y reutilización como alternativa real a la sequía. Murcia*.

- PARK, C., LEE, Y. H., LEE, S. & HONG, S. 2008. Effect of cake layer structure on colloidal fouling in reverse osmosis membranes. *Desalination*, 220, 335-344.
- PERVOV, A. G. 1991. Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis systems operation. *Desalination*, 83, 77-118.
- PONTIÉ, M., RAPENNE, S., THEKKEDATH, A., DUCHESNE, J., JACQUEMET, V., LEPARC, J. & SUTY, H. 2005. Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review. *Desalination*, 181, 75-90.
- PRATS, D., CHILLON-ARIAS, M. F. & RODRIGUEZ-PASTOR, M. 2000. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. *Desalination*, 128, 269-273.
- RAMAN, L. P., CHERYAN, M. & RAJAGOPALAN, N. 1994. Consider nanofiltration for membrane separations. *Chemical Engineering Program*, March., 68-74.
- RIDGWAY, H. 1988. Microbial adhesion and biofouling of reverse osmosis membranes. En Parekh BS (ed) *Reverse Osmosis Technology: applications for high purity water production*. Marcel Dekker, Nueva York, Basel. , 429-481.
- ROCHA, J., GARCIA, J. & HENRIQUES, M. 2003. Growth aspects of the marine microalga *Nannochloropsis gaditana*. *Biomolecular Engineering*, 20, 237-242.
- SABLANI, S. S., GOOSEN, M. F. A., AL-BELUSHI, R. & GERARDOS, V. 2002. Influence of spacer thickness on permeate flux in spiral-wound seawater reverse osmosis systems. *Desalination*, 146, 225-230.
- SABLANI, S. S., GOOSEN, M. F. A., AL-BELUSHI, R. & WILF, M. 2001. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, 141, 269-289.
- SCHWINGE, J. 2001. Simulation of the performance of spiral wound modules to assess fouling behaviour. *Engineering with membranes*.
- SCHWINGE, J., WILEY, D. E. & FLETCHER, D. F. 2002. A CFD study of unsteady flow in narrow spacer-filled channels for spiral-wound membrane modules. *Desalination*, 146, 195-201.
- SHEIKHOLESAMI, R. & ONG, H. W. K. 2003. Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M. *Desalination*, 157, 217-234.

- SHIH, W.-Y., RAHARDIANTO, A., LEE, R.-W. & COHEN, Y. 2005. Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 252, 253-263.
- SIYAVASH MADAENI, S., MOHAMAMDI, T. & KAZEMI MOGHADAM, M. 2001. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination*, 134, 77-82.
- STEPHENSON, T. 2000. Membrane bioreactor for wastewater treatment. *London IWA*.
- SUCIAL, P. & SORIANO, E. 2001. Ensuciamiento de membranas en plantas de ósmosis inversa. *Departamento de Ingeniería de Procesos. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*.
- SUNDA, W. G., GRANIELI, E. & GOBLER, C. 2006. Positive feedback and the development and persistence of ecosystem disruptive algal blooms. *Phycological Society of America*, 42, 963-974.
- TRAN, T., BOLTO, B., GRAY, S., HOANG, M. & OSTARCEVIC, E. 2007. An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant. *Water Research*, 41, 3915-3923.
- TZOTZI, C., PAHIADAKI, T., YIANTSIOS, S. G., KARABELAS, A. J. & ANDRITSOS, N. 2007. A study of CaCO<sub>3</sub> scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 296, 171-184.
- UNESCO 2006. 2º Informe de la Naciones Unidas sobre Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo.
- UNESCO 2009. The United Nations World Water Development Report 3.
- VRIJENHOEK, E. M., HONG, S. & ELIMELECH, M. 2001. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 188, 115-128.
- WANG, F. & TARABARA, V. V. 2007. Coupled effects of colloidal deposition and salt concentration polarization on reverse osmosis membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 293, 111-123.
- WENG, P. F. 1995. Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems. *Desalination*, 103, 59-67.
- WICKEN, A. 1985. Bacterial cell walls and surfaces". *D.C. Savage and M. Fletcher, eds. Bacterial Adhesion, Mechanisms and Physico-logical significance, Plenum Press, New York*, 45.



- ZEMAN, L. J. & ZYDNEY, A. L. 1996. Microfiltration and ultrafiltration. *Marcel Dekker, New York*.
- ZHAO, Y., XING, W., XU, N. & WONG, F.-S. 2005. Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 42, 117-121.
- ZHU, X. & ELIMELECH, M. 1997. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: Measurements and fouling mechanisms. *Environmental Engineering Science*, 31, 3654-3662.
- ZOU, S., GU, Y., XIAO, D. & TANG, C. Y. 2010. The role of physical and chemical parameters on forward osmosis membrane fouling during algae separation. *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof.

